Beitrag zur Lewissäuren-katalysierten Homologisierung von Aldehyden und Ketonen mit Diazoalkanen

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Walter Lürken
aus Aachen

1968

9803

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547601_0032

Beitrag zur Lewissäuren-katalysierten Homologisierung von Aldehyden und Ketonen mit Diazoalkanen

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Walter Lürken
aus Aachen

1968

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 11.Juli 1968

Dekan:	Professor Dr. Helmut Blume
1. Berichterstatter:	Professor Dr. Eugen Müller
2. Berichterstatter:	Professor Dr. M.Hanack

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter der Leitung von

Herrn Professor Dr. Eugen M ü l l e r,

Direktor des Chemischen Institutes der Universität Tübingen, ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer möchte ich an dieser Stelle für sein stetes Interesse sowie für die Förderung und Unterstützung, die er mir bei der Ausführung dieser Arbeit zuteil werden ließ, herzlich danken.

Inhaltsverzeichnis

A. Allgemeine Grundlagen 1

I. Umsetzung von Aldehyden mit Diazoalkanen 2

1. gesättigte aliphatische oder araliphatische Aldehyde 2

2. α,β-ungesättigte Aldehyde 4

II. Umsetzung von Ketonen mit Diazoalkanen 5

B. Problemstellung 8

C. Theoretischer Teil 9

I. Umsetzung α,β-ungesättigter Aldehyde mit Diazoalkanen unter Katalyse durch Aluminiumchlorid 9

1. Umsetzung von Acrolein mit Diazomethan 10

2. Umsetzung von Crotonaldehyd mit Diazomethan 11

3. Umsetzung von Zimtaldehyd mit Diazomethan 13

II. Umsetzung α-alkylsubstituierter cyclischer Ketone mit Diazomethan unter Katalyse durch Aluminiumchlorid sowie einige ergänzende Versuche 14

1. Umsetzung von 2-Methyl-, 2-Äthyl-, 2-Isopropyl- und 2-tert.-Butyl-cyclohexanon mit Diazomethan 15

2-Methyl-cyclohexanon 15

2-Äthyl-cyclohexanon 15

2-Isopropyl-cyclohexanon 16

2-tert.-Butyl-cyclohexanon 18

2. Umsetzung von Carvomenthon und Menthon mit Diazomethan 22

Carvomenthon 22

Menthon 23

3. Umsetzung substituierter Cycloalkanone mit Diazoäthan und 1-Diazo-2-methyl-propan 24

4-Isopropyl-cyclohexanon + Diazoäthan 25

4-Methyl-cyclohexanon + 1-Diazo-2-methyl-propan (Diazoisobutan) 25

2-Methyl-cyclopentanon + 1-Diazo-2-methyl-propan (Diazoisobutan) 25

4. Versuche zur Umsetzung einiger Cyclopentadienon-Derivate mit Diazomethan unter Katalyse durch Aluminiumchlorid 26

III. Umsetzung von Norcampher mit Diazomethan unter Katalyse durch Aluminiumchlorid 28

IV. Umsetzung von Indanon-(1) mit Diazomethan "in situ" und unter Katalyse durch Aluminiumchlorid 33

V. Umsetzung von Tetrahydropyranonen mit Diazomethan unter Katalyse durch Aluminiumchlorid 37

VI. Anhang: Einige Versuche, die in weiterem Zusammenhang mit der Lewissäuren-katalysierten Homologisierungsreaktion stehen 39

1. Versuche zur Lewissäuren-katalysierten Umsetzung von Ketonen mit Kohlenmonoxid 39

2. Versuche zur C-Methylierung von Malonsäuredimethylester und Phenylnitromethan mit Diazomethan 41

Malonsäure-dimethylester 42

Phenylnitromethan 43

D. Zusammenfassung 44

E. Experimenteller Teil 46

Allgemeines 46

I. Umsetzung α,β-ungesättigter Aldehyde mit Diazomethan unter Katalyse durch Aluminiumchlorid 49

1. Umsetzung von Acrolein mit Diazomethan 49

2. Umsetzung von Crotonaldehyd mit Diazomethan 50

3. Umsetzung von Zimtaldehyd mit Diazomethan 51

II. Umsetzung α-alkylsubstituierter cyclischer Ketone mit Diazomethan unter Aluminiumchlorid-Katalyse sowie einige ergänzende Versuche 52

1. Umsetzung von 2-Methyl-cyclohexanon mit Diazomethan 52

2. Umsetzung von 2-Äthyl-cyclohexanon mit Diazomethan 53

3. Umsetzung von 2-Isopropyl-cyclohexanon mit Diazomethan 53

4. Umsetzung von 2-tert.-Butyl-cyclohexanon mit Diazomethan 54

5. Umsetzung von Carvomenthon mit Diazomethan 54

6. Umsetzung von Menthon mit Diazomethan 55

7. Umsetzung von 4-Isopropyl-cyclohexanon mit Diazoäthan 56

8. Umsetzung von 4-Methyl-cyclohexanon mit 1-Diazo-2-methyl-propan (Diazoisobutan) 57

9. Umsetzung von 2-Methyl-cyclopentanon mit 1-Diazo-2-methyl-propan (Diazoisobutan) 57

10. Umsetzung von Tetraphenylcyclopentadienon mit Diazomethan unter Aluminiumchlorid-Katalyse 58

III. Umsetzung von Norcampher mit Diazomethan unter Katalyse durch Aluminiumchlorid 59

IV. Umsetzung von Indanon-(1) mit Diazomethan 61

1. Umsetzung von Indanon-(1) mit Diazomethan "in situ" 61

2. Umsetzung von Indanon-(1) mit Diazomethan unter Aluminiumchlorid-Katalyse 61

V. Umsetzung von Tetrahydropyranonen mit Diazomethan unter Katalyse durch Aluminiumchlorid 62

1. Umsetzung von Tetrahydropyranon-(4) mit Diazomethan 62

2. Umsetzung von 2,6-Dimethyl-tetrahydropyranon-(4) mit Diazomethan 63

VI. Versuche zur Lewissäuren-katalysierten Umsetzung von Cyclohexanon mit Kohlenmonoxid 64

1. Umsetzung von Cyclohexanon mit Kohlenmonoxid und Bortrifluorid-ätherat 64

2. Umsetzung von Cyclohexanon mit Kohlenmonoxid, Aluminiumchlorid und Kupfer(I)-chlorid 65

3. Umsetzung von Cyclohexanon mit Kohlenmonoxid, Bortrifluorid-ätherat und Kupfer(I)-chlorid 65

4. Umsetzung von Cyclohexanon mit Kohlenmonoxid unter Druck in Gegenwart von Kupfer(I)-chlorid und Bortrifluorid-ätherat 65

VII. Versuche zur C-Methylierung von Malonsäure-dimethylester und Phenylnitromethan mit Diazomethan 66

1. Umsetzung von Malonsäure-dimethylester mit Diazomethan unter Aluminiumchlorid-Katalyse 66

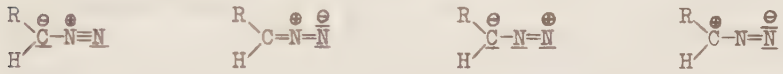
2. Umsetzung von Malonsäure-dimethylester mit Triphenylcarbenium-perchlorat und Diazomethan 66

3. Umsetzung von Phenylnitromethan mit Diazomethan unter Aluminiumchlorid-Katalyse 67

F. Literaturverzeichnis 69

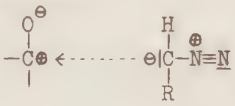
A. Allgemeine Grundlagen

Nur wenige Stoffklassen der organischen Chemie zeigen eine ähnlich große Reaktivität und eine solche Fülle von verschiedenartigen Umwandlungsreaktionen wie die aliphatischen Diazoverbindungen. Diese Tatsache beruht einerseits auf der leichten Abspaltbarkeit des Stickstoffs aus den Diazoverbindungen und andererseits auf der durch die folgenden (nicht vollständigen) Mesomerie-Grenzformeln am Beispiel der primären Diazoalkane angedeuteten Elektronenverteilung [1)2)]:



a b c d

Die Mesomerie-Grenzformeln a und c zeigen eine Negativierung des Diazo-Kohlenstoffatoms und erklären so dessen besondere Bereitschaft zur Reaktion mit positiven Zentren (nucleophile Reaktion), z.B. mit dem Kohlenstoffatom einer aufpolarisierten Carbonylgruppe:



Die Grenzformeln c und d geben die Diazoverbindungen in einer 1,3-dipolaren Struktur wieder und lassen so ihre Cycloaddition an geeignete ungesättigte Systeme, z.B. an gespannte oder durch Konjugation aktivierte olefinische Doppelbindungen, als 1,3-dipolare Addition deuten:

Die Grenzformel a und in geringerem Maß auch die übrigen Grenzformeln zeigen das im Molekül der Diazoverbindung schon vorgebildete Stickstoff-Molekül und machen so die leichte Abspaltbarkeit des Stickstoffs verständlich. Infolge dieser Labilität treten die aliphatischen Diazoverbindungen vielfach

nicht als ganzes Molekül in Reaktion mit einem fremden Partner sondern spalten z.B. unter der Einwirkung von Licht, bei höherer Temperatur oder an katalytisch wirkenden Oberflächen ihren Stickstoff ab. Das hierbei entstehende Carben

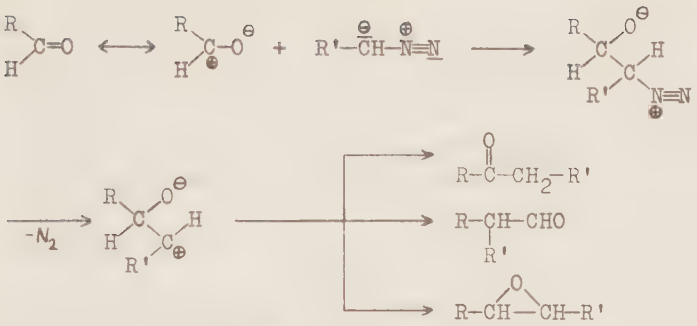
kann in verschiedener Weise mit sich selbst, mit noch vorhandener Diazoverbindung, mit fremden Reaktionspartnern oder unter Isomerisierung weiterreagieren.

Welcher der hier genannten Reaktionstypen jeweils bevorzugt abläuft, hängt sowohl von der Struktur des Reaktionspartners und der Diazoverbindung als auch von den Reaktionsbedingungen ab. Je nach verwendetem Lösungsmittel, Konzentration, Mengenverhältnissen, Temperatur, Lichteinwirkung, Zusatz von Katalysatoren und in Abhängigkeit von noch weiteren Faktoren werden bei Umsetzungen der gleichen Partner oft ganz verschiedene Ergebnisse erzielt bzw. wird eine Reaktion überhaupt erst ermöglicht. Sehr deutlich zeigen sich solche Unterschiede im Reaktionsablauf bei der Umsetzung von Aldehyden und von Ketonen mit Diazoalkanen.

I. Umsetzung von Aldehyden mit Diazoalkanen

1. gesättigte aliphatische oder araliphatische Aldehyde

In einzelnen Fällen erhält man durch Umsetzung von Aldehyden mit Diazomethan ein homologes Keton als praktisch einziges Reaktionsprodukt. Meistens entstehen aus Aldehyden und Diazoalkanen jedoch Gemische verschiedener Reaktionsprodukte, die - vor allem bei Verwendung von Diazomethan - zum Teil noch zu höhermolekularen Folgeprodukten weiterreagieren können. Für die Reaktion gesättigter aliphatischer Aldehyde mit Diazoalkanen kann man ohne Berücksichtigung der Sekundärreaktionen das folgende allgemeine Reaktionsschema aufstellen [3]:



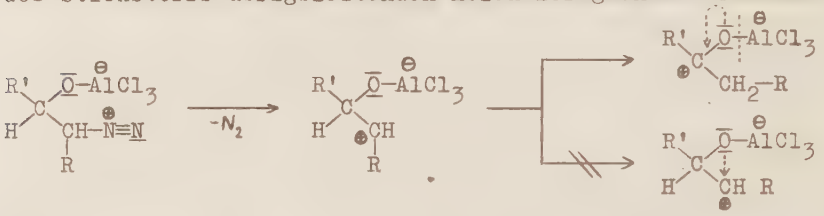
R und R' = gesättigte Alkylreste

Gemäß diesem Schema erfolgt zunächst eine nucleophile Addition des negativierten Kohlenstoffatoms der Diazoverbindung an das elektronenarme Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe. Das Primäraddukt ist wegen des Fehlens einer Mesomeriemöglichkeit instabil und verliert seinen Stickstoff. Das zurückbleibende zwitterionische Bruchstück stabilisiert sich entweder durch anionotrope Wanderung des Aldehyd-Wasserstoffatoms zu einem Keton (I), durch anionotrope Wanderung des Aldehyd-Alkylrestes zu einem homologen Aldehyd (II) oder durch Ringschluss zu einem Epoxid (III). Es entstehen also im allgemeinen drei Reaktionsprodukte nebeneinander, von denen I und II außerdem mit noch vorhandener Diazoverbindung zu verschiedenen Folgeprodukten weiterreagieren können.

Während bei der Umsetzung einfacher Aldehyde mit Diazomethan ohne katalytisch wirkende Zusätze vorzugsweise die homologen Ketone neben Epoxiden gebildet werden, begünstigt ein Zusatz von Methanol die Bildung von homologem Aldehyd und dessen Weiterreaktion [4], wobei gleichzeitig die Reaktion beschleunigt wird. Bei Verwendung höherer Diazoalkane tritt die Epoxid-Bildung ganz hinter der Bildung von Ketonen zurück [5]. Benzaldehyde mit elektronenanziehenden Substituenten in o- oder p-Stellung geben mit Diazomethan vorwiegend Epoxide [6].

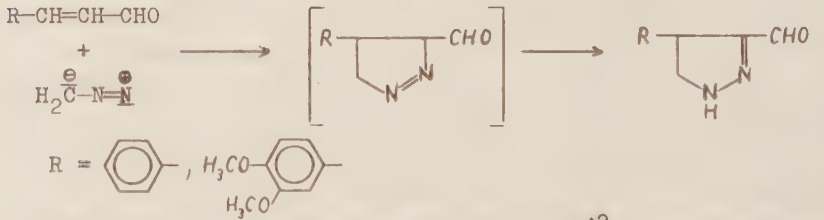
Das bei der Homologisierung von Ketonen mit Diazoalkanen als Katalysator verwendete Aluminiumchlorid [7] unterdrückt

nach den bisherigen Erfahrungen [8] auch bei der Reaktion von Aldehyden mit Diazoalkanen die Bildung von Epoxiden, indem es sich an das Sauerstoffatom der aufpolarisierten Carbonylgruppe anlagert und so die Cyclisierung des nach Abspaltung des Stickstoffs übrigbleibenden Molekülfragmentes erschwert:



2. α,β-ungesättigte Aldehyde

Ganz anders als die gesättigten aliphatischen und die aromatischen Aldehyde verhalten sich die α,β-ungesättigten Aldehyde bei der Umsetzung mit Diazoalkanen. Acrolein bildet mit Diazomethan eine Verbindung unbekannter Struktur, bei der es sich möglicherweise um einen polymeren Pyrazolinaldehyd oder ein ähnliches Produkt handelt [9]. Genauer untersucht wurde die Reaktion von Diazomethan mit Zimtaldehyd und 3,4-Dimethoxy-zimtaldehyd [10]. Bei dieser Umsetzung tritt praktisch keine Stickstoff-Entwicklung ein; sie verläuft analog der Umsetzung von α,β-ungesättigten Ketonen mit Diazoalkanen [11] unter Pyrazolin-Bildung, also als eine 1,3-dipolare Addition des Diazomethans an die olefinische Doppelbindung. Auffallend ist hierbei, dass die an sich reaktionsfähige Aldehydgruppe nicht in der üblichen Weise (s.S. 3) reagiert:



Die offensichtlich sehr empfindlichen Δ^2-Pyrazolin-3-aldehyde konnten nicht rein isoliert werden, sondern wurden im Reaktionsgemisch durch Oxydation und Veresterung in Pyrazol-

carbonsäureester übergeführt, die allerdings, auch wegen möglicher Mebenreaktionen, nur in geringer Ausbeute erhalten wurden.

Die Homologisierung eines α,β-ungesättigten Aldehydes mit einem Diazoalkan wurde bisher nicht beschrieben. Auch über die Cyclopropanierung von α,β-ungesättigten Aldehyden mit Diazoalkanen ist nichts bekannt.

II. Umsetzung von Ketonen mit Diazoalkanen

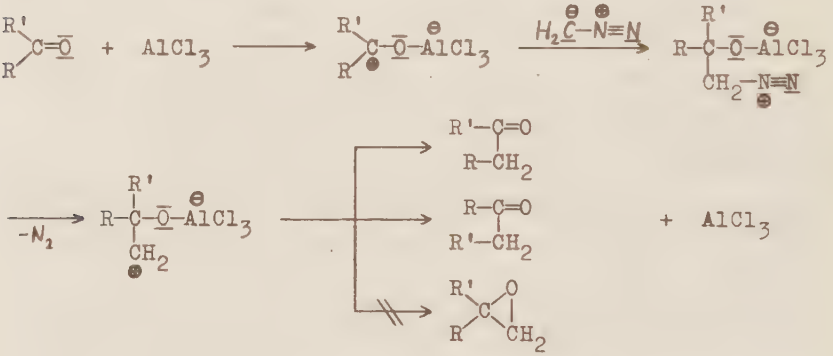
Gesättigte, unsubstituierte Ketone reagieren im allgemeinen nicht mit reinen ätherischen Lösungen von Diazoalkanen. Erst in Gegenwart polarisierender Mittel tritt Reaktion unter Abspaltung von Stickstoff ein. Bei Zusatz von Wasser [12] oder Alkoholen [13], z.B. Butanol [14] und insbesondere Methanol [15)16)17)], als polarisierendem Mittel erhält man bei Verwendung von Diazomethan im allgemeinen Gemische, die hauptsächlich aus Epoxid und dem nächsthöheren homologen Keton bzw. zwei isomeren nächsthöheren homologen Ketonen bestehen. Daneben werden in geringerer Menge auch Produkte einer zwei- und mehrfachen Homologisierung isoliert. Das Reaktionsschema entspricht also dem auf Seite 3 für die Umsetzung von Aldehyden mit Diazoalkanen angegebenen.

α,β-ungesättigte Ketone zeigen ein abweichendes Verhalten, indem sie in Abwesenheit von starken Lewissäuren mit Diazoalkanen Pyrazolin-Derivate bilden [10)11)18)]. Auf das ebenfalls abweichende Verhalten von Diketonen soll hier nicht eingegangen werden.

Führt man die Umsetzung von unsubstituierten, gesättigten aliphatischen Ketonen mit Diazoalkanen in Gegenwart von Lewissäuren durch, so erhält man ein Gemisch homologer Ketone, in welchem bei Anwendung eines nur geringen Überschusses an Diazoverbindung das 1. Homologisierungsprodukt bzw. bei unsymmetrischen Ketonen die beiden möglichen isomeren 1. Homologisierungsprodukte Hauptbestandteile sind; Epoxide treten hierbei nicht oder praktisch nicht auf. Als Lewissäuren

eignen sich vor allem Bortrifluorid [19)20)], Tetrafluorobor-säure [21)] und insbesondere Aluminiumchlorid [7)22)]. Ein Vorteil des Aluminiumchlorid ist neben seiner bequemen Handhabung die Tatsache, dass bei etwa gleichen Ausbeuten an Homologisierungsprodukten viel weniger unlösliches und schlecht zu entfernendes Polymethylen gebildet wird als bei Verwendung von Bortrifluorid [7)23)].

Für die durch Aluminiumchlorid katalysierte Homologisierung von Ketonen mit Diazomethan lässt sich der folgende Chemismus annehmen [7)23)24)]:

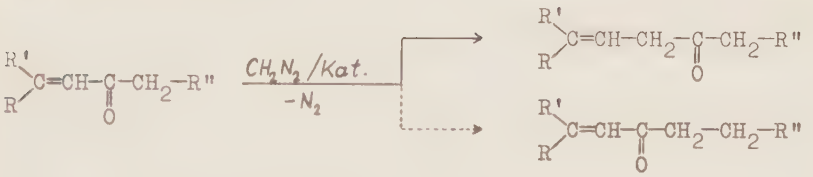


Die Anlagerung des Aluminiumchlorids an die aufpolarisierte Carbonylgruppe des Ketons blockiert also das Sauerstoffatom, sodass kein Ringschluss zum Epoxid erfolgen kann.

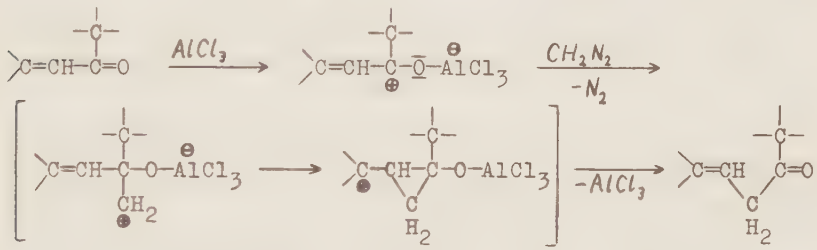
Die durch Aluminiumchlorid katalysierte Homologisierung lässt sich in gleicher Weise auch bei alkyl- und arylsubstituierten Ketonen durchführen. Bei Vorhandensein stark elektronensaugender Substituenten in α-Stellung zur Ketogruppe tritt jedoch die Epoxid-Bildung wieder mehr in den Vordergrund und wird z.B. bei einigen α-Fluor-ketonen zur Hauptreaktion [24)].

Auch α,β-ungesättigte Ketone können unter der katalytischen Einwirkung von Lewissäuren mit Diazomethan in ihre höheren Homologen übergeführt werden. Bei dieser Reaktion schiebt sich die Methylengruppe des Diazomethans vorzugsweise oder ausschließlich zwischen die Carbonylgruppe und

die Äthylengruppierung ein, sodass die Konjugation aufgehoben wird [7)20)25-30)]:



Für den Chemismus dieser Reaktion bietet sich die folgende Deutung an [7)24)]:



Höhere Diazoalkane, insbesondere Phenyldiazomethan [29)], reagieren nicht einheitlich mit α,β-ungesättigten Ketonen.

Cyclische α,β-ungesättigte α-Halogen-ketone geben mit Diazomethan selbst bei Katalyse durch Aluminiumchlorid vorwiegend ein Epoxid [29)30)].

B. Problemstellung

Die bisher untersuchten Beispiele der durch Lewissäuren katalysierten Umsetzung von Aldehyden und Ketonen mit Diazoalkanen lassen noch eine Fülle von Fragen offen, von denen einige das Thema der vorliegenden Arbeit bilden sollen.

Eine Frage betrifft die Umsetzung von Diazoalkanen mit α,β-ungesättigten Aldehyden unter der Katalyse durch Aluminiumchlorid. Es soll festgestellt werden, ob auch bei diesen reaktiven Verbindungen eine Homologisierung möglich ist.

Weiterhin ist die Homologisierung einiger alkylsubstituierter cyclischer und benzokondensierter cyclischer Ketone zu untersuchen.

Es interessiert ferner, ob die Lewissäuren-katalysierte Homologisierungsreaktion auf Ketone mit dem Grundgerüst von Sauerstoff-Heterocyclen übertragbar ist.

Am Beispiel des Cyclohexanons soll außerdem die Frage bearbeitet werden, ob anstelle von Diazomethan auch das mit ihm isoelektronische Kohlenmonoxid in ähnlicher Weise mit Ketonen zur Reaktion gebracht werden kann.

Als Letztes werden Versuche durchgeführt, bei CH-aciden Verbindungen wie Malonsäure-dimethylester und Phenylnitromethan durch Umsetzung mit Hydridionen-Akzeptoren und Diazomethan eine C-Methylierung zu erreichen.

C. Theoretischer Teil

I. Umsetzung α,β-ungesättigter Aldehyde mit Diazoalkanen unter Katalyse durch Aluminiumchlorid

Nachdem die Anwendung von Lewissäuren als Katalysatoren es ermöglicht hatte, die Reaktion von Ketonen mit Diazoalkanen in Richtung auf die Bildung homologer Ketone zu lenken und dabei die Bildung von Epoxiden in den meisten Fällen ganz oder weitgehend zu unterdrücken [7)19-23)] (s. Seite 5 f.) und ähnliche Ergebnisse auch bei einigen einfachen Aldehyden erzielt wurden [8)] (s. Seite 3 f.), interessierte die Frage, ob sich diese katalysierte Homologisierungsreaktion auch auf α,β-ungesättigte Aldehyde übertragen lässt.

Bei der Homologisierung gesättigter Aldehyde und Ketone mit Diazoalkanen besteht die Funktion der als Katalysator zugesetzten Lewissäure in der Beschleunigung bzw. Ermöglichung der Reaktion und in der Verhinderung der Bildung von Epoxiden. Als Nebenreaktion muss, vor allem bei zu hohen Konzentrationen an Lewissäure und bei zu langer Reaktionsdauer, mit Kondensationen der Carbonylverbindungen mit sich selbst oder anderen Partnern gerechnet werden. Solche unerwünschten Kondensationen sind z.B. für viele Umsetzungen des Cyclohexanons und anderer Ketone in Gegenwart von Lewissäuren (z.B. Aluminiumchlorid [31)] oder das bei der Reformatzky-Reaktion entstehende Zinkbromid [32)]) beschrieben. Aldehyde sind solchen Kondensationen noch leichter zugänglich. Dies gilt auch für α,β-ungesättigte Aldehyde. Crotonaldehyd lässt sich z.B. in Gegenwart von Bortrifluorid-ätherat [33)] oder Aluminiumchlorid [34)] präparativ mit Methylgruppen- bzw. Methylengruppenhaltigen Partnern kondensieren:

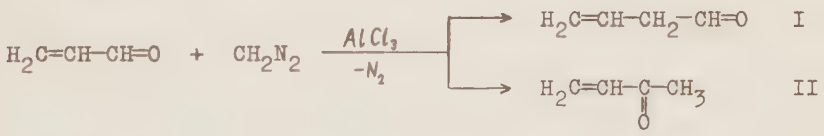
Reaktionspartner kann in diesem Fall auch der Crotonaldehyd selbst sein.

Außer den bisher erwähnten Reaktionen, die nur die Carbonylgruppe betreffen (Homologisierung, Epoxid-Bildung, Kondensation) und die - mit gewissen Einschränkungen - bei allen aliphatischen Aldehyden und Ketonen eintreten können, ist bei der Umsetzung α,β-ungesättigter Aldehyde mit Diazoalkanen unter Lewissäuren-Katalyse noch an eine Reihe anderer Reaktionsmöglichkeiten zu denken. Auf Seite 4 wurde schon die zu Pyrazolin-Derivaten führende 1,3-dipolare Addition von aliphatischen Diazoverbindungen an die durch die nachbarständige Carbonylgruppe aktivierte olefinische Doppelbindung der α,β-ungesättigten Aldehyde erwähnt, die zumindest in Abwesenheit von Katalysatoren erfolgt. Zugesetzte Lewissäuren, die eine bevorzugte und gezielte Reaktion an der Carbonylgruppe bewirken sollen, können andererseits die Polymerisation der α,β-ungesättigten Aldehyde im wesentlichen unter Beteiligung der olefinischen Doppelbindung initiieren. So lassen sich z.B. Acrolein [35] und Crotonaldehyd [36] in Gegenwart von Bortrifluorid-ätherat in präparativem Maßstab polymerisieren. Auch die große Additionsbereitschaft der α,β-ungesättigten Aldehyde für andere eventuell im Reaktionsgemisch vorhandene geeignete Partner sowie ihre Möglichkeit zur Dimerisierung zu cyclischen Systemen ist zu berücksichtigen. Bei diesen Reaktionen kann sowohl das gesamte konjugierte ungesättigte System als auch die olefinische Doppelbindung oder die Carbonylgruppe allein reagieren.

1. Umsetzung von Acrolein mit Diazomethan

Es war zu erwarten, dass insbesondere bei dem sehr reaktiven Acrolein [37] die durch Lewissäuren katalysierte Homologisierung mit Diazoalkanen infolge der vielen anderen Reaktionsmöglichkeiten nur schlechte Ergebnisse bringen oder überhaupt nicht durchführbar sein würde. Tatsächlich ergaben eine Reihe von Vorversuchen nur negative Ergebnisse. Bei diesen Umsetzungen wurde Acrolein in ätherischer Lösung bei 0° oder bei - 20 bis - 30° mit der 1,5-fachen molaren Menge an ätherischem Diazomethan versetzt und während der schnell durchgeführten Reaktion eine geringe Menge einer ätherischen

Lösung von Aluminiumchlorid zugetropft. Die Aufarbeitung wurde einige Male durch kurzes Behandeln des Ansatzes mit verdünnter Salzsäure, Neutralisation der Ätherphase mit verdünnter Natriumcarbonat-Lösung, Trocknen über Natriumsulfat und Destillation vorgenommen; bei einem anderen Ansatz wurde bei sonst gleicher Arbeitsweise auf die Behandlung mit Salzsäure verzichtet. Schon bei der Zugabe des gelösten Aluminiumchlorids bildete sich ein Niederschlag, und während der Reaktion trat jeweils eine verschieden starke Gelb- bis Braunfärbung auf. Die Destillation des Rückstandes der Ätherphase führte zu weitgehender Verharzung. Bei dem ohne Zersetzung mit Salzsäure durchgeführten Ansatz wurden bei der Destillation des Rückstandes der Ätherphase ein paar Tropfen eines bei $\sim Kp_{10}$: 97 - 100° übergehenden, zunächst farblosen Öles erhalten, das sich jedoch sehr bald über gelb nach dunkelbraun verfärbte. Bei den mit Salzsäure behandelten Ansätzen war die Ausbeute an Destillat noch geringer. Aus der Tatsache, dass die bei gewünschtem Verlauf der Reaktion als 1. Homologisierungsprodukte zu erwartenden Verbindungen Buten-(3)-al (I) und Butenon (Methyl-vinyl-keton; II)



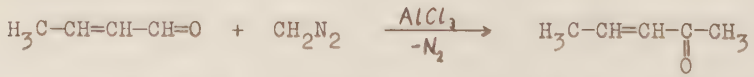
nicht als Reaktionsprodukte gefunden wurden, kann jedoch nicht auf ein völliges Ausbleiben der Homologisierung geschlossen werden. Intermediär können diese Verbindungen durchaus entstanden sein; ihre große Reaktivität kann dann jedoch ihre Weiterreaktion begünstigt und ihre Isolierung aus dem viele Komponenten enthaltenden Reaktionsgemisch verhindert haben.

2. Umsetzung von Crotonaldehyd mit Diazomethan

Wegen der negativen Ergebnisse wurde die Umsetzung von Acrolein mit Diazomethan unter Aluminiumchlorid-Katalyse nicht weiter verfolgt. Stattdessen wurden einige analoge Re-

aktionen mit Crotonaldehyd durchgeführt. Bei diesen Umsetzungen wurde möglichst schonend gearbeitet, um zumindest einige der unerwünschten Nebenreaktionen wie z.B. Kondensationen zurückzudrängen; die Reaktionstemperatur wurde bei - 20 bis - 30° gehalten und als Katalysator Aluminiumchlorid in verdünnter ätherischer Lösung verwendet (bei Zusatz von festem Aluminiumchlorid zu der ätherischen Lösung des Aldehyds tritt sofort sichtbare Kondensation ein).

Die so durchgeführte Umsetzung mit der 1,2-fachen molaren Menge ätherischer Diazomethan-Lösung verlief ohne wesentliche Verfärbung und unter stetiger Gasentwicklung wie eine normale Homologisierungsreaktion. Nach der üblichen Aufarbeitung durch Ansäuern, Neutralisieren und Trocknen der ätherischen Phase, Abdestillieren des Äthers und Destillation des Rückstandes ohne Fraktionierung zeigte das erhaltene Produktgemisch bei der Gaschromatographie an einer Apiezon/Chromosorb-G-Kolonne neben einem kleinen Peak für Crotonaldehyd und einigen weiteren kleinen nicht näher untersuchten Peaks das Auftreten eines Hauptreaktionsproduktes mit einer etwas größeren Retentionszeit als Crotonaldehyd. Dieses Produkt wurde gaschromatographisch präparativ isoliert und nochmals durch Destillation gereinigt. Es erwies sich aufgrund seines IR-Spektrums, seiner Analyse und seines 2,4-Dinitro-phenylhydrazons als 4-Oxo-penten-(2), also als das aus Crotonaldehyd mit Diazomethan unter Beibehaltung der Konjugation entstandene homologe Keton:



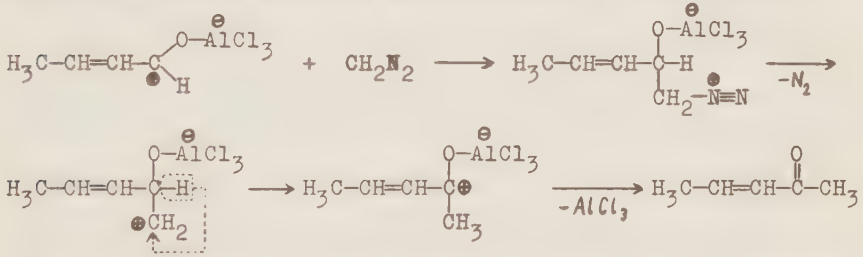
Die Ausbeute an 4-Oxo-penten-(2) betrug nach analytischer Gaschromatographie des nicht getrennten Reaktionsgemisches 30 % der Theorie; die Ausbeute an isolierter, gereinigter Substanz war verständlicherweise erheblich geringer und betrug ~11 % der Theorie.

In Analogie zu den Ergebnissen bei der Lewissäuren-katalysierten Homologisierung α,β-ungesättigter Ketone (s. Seite

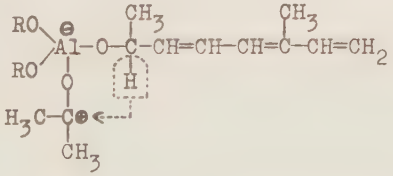
6 f.) hätte man erwarten sollen, dass sich aus Crotonaldehyd und Diazomethan als Hauptprodukt unter Trennung der Konjugation zwischen Carbonylgruppe und olefinischer Doppelbindung der homologe Aldehyd, Penten-(3)-al, bilden würde:

$$H_3C-CH=CH-CH_2-CH=O$$

Da dies nicht der Fall ist, kann der auf Seite 7 für die Lewissäuren-katalysierte Homologisierung von α,β-ungesättigten Ketonen mit Diazomethan angegebene Mechanismus nicht für analoge Aldehyde zutreffen. Hier scheint vielmehr das nach Abspaltung des Stickstoffs entstehende zwitterionische Bruchstück sich durch anionotrope Verschiebung des Aldehyd-Wasserstoffatoms an die positive Methylengruppe zu stabilisieren:



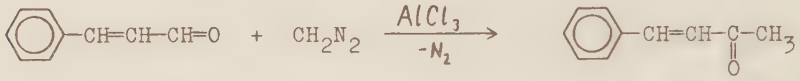
In bezug auf die Wanderung des Hydridions steht diese Deutung in Analogie zu der Oppenauer-Oxydation von 7-Hydroxy-3-methyl-octatrien-(1,3,5) mit Aluminium-tert.-butanolat/Aceton [38], bei welcher ebenfalls ein Wasserstoffatom von einem in α-Stellung zu einer Doppelbindung stehenden und eine O-Al-Gruppe tragenden Kohlenstoffatom anionotrop an ein Carbenium-Kohlenstoffatom wandert:



3. Umsetzung von Zimtaldehyd mit Diazomethan

Analog wie beim Crotonaldehyd verläuft auch die Umsetzung von Zimtaldehyd mit Diazomethan unter der Katalyse durch

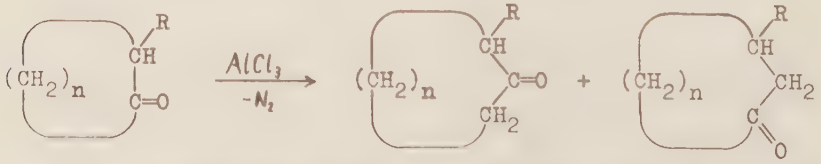
Aluminiumchlorid. Es wurde bei etwa - 20° und mit einem 1,5-fachen Überschuss an ätherischem Diazomethan gearbeitet. Bei der präparativen gaschromatographischen Trennung des Gemisches der Reaktionsprodukte wurde die Hauptfraktion als eine teilweise feste Substanz isoliert; sie wurde nach Abpressen auf Ton durch Schmelzpunkt, NMR-Spektrum und Derivate als das zum Zimtaldehyd methylhomologe Keton, 3-Oxo-1-phenyl-buten, identifiziert, das unter Beibehaltung der Konjugation entstanden war:



Die Ausbeute an reinem Produkt betrug 6,5 % der Theorie. Diese schlechte Ausbeute an Hauptprodukt ist, wie auch im Fall der Homologisierung des Crotonaldehyds, vor allem auf die verlustreiche gaschromatographische Trennung zurückzuführen. Die benutzten Säulen waren nach der Trennung stark verharzt.

II. Umsetzung α-alkylsubstituierter cyclischer Ketone mit Diazomethan unter Katalyse durch Aluminiumchlorid sowie einige ergänzende Versuche

Bei der Reaktion von α-alkylsubstituierten cyclischen Ketonen mit Diazoalkanen unter Lewissäuren-Katalyse können als 1. Homologisierungsprodukte grundsätzlich zwei strukturisomere Ketone entstehen, wie es nachstehend am Beispiel der Homologisierung mit Diazomethan formuliert ist:

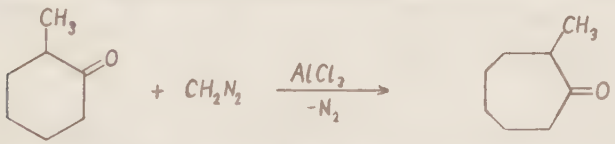


Erste Untersuchungen solcher Reaktionen wurden an 2-Methyl-cyclononanon und 2-Methyl-cyclotetradecanon mit Diazomethan vorgenommen [23] und ergaben mäßige Ausbeuten an 1. Homologisierungsprodukten, die durch vergleichende Gaschromatographie

als Isomerengemische aus den homologen α- und β-Methyl-ketonen mit dem α-Methyl-keton als Hauptkomponente identifiziert wurden. In Weiterführung dieser Arbeiten soll hier untersucht werden, ob die Aluminiumchlorid-katalysierte Homologisierung von α-alkylsubstituierten cyclischen Ketonen mit Diazomethan ganz allgemein zu homologen α-Alkyl-ketonen als Hauptprodukten führt.

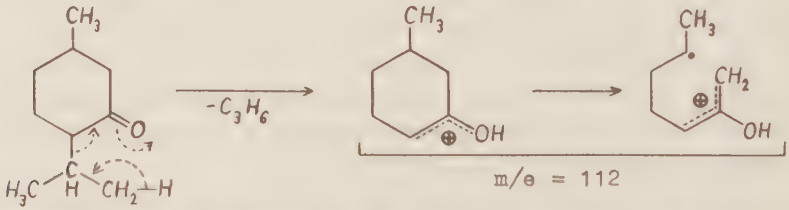
1. Umsetzung von 2-Methyl-, 2-Äthyl-, 2-Isopropyl- und 2-tert.-Butyl-cyclohexanon mit Diazomethan

Die in einem 100-mMol-Ansatz durchgeführte Umsetzung von 2-Methyl-cyclohexanon mit der 1,8-fachen molaren Menge an ätherischem Diazomethan in Gegenwart von Aluminiumchlorid ergab nach üblicher Aufarbeitung eine durch gaschromatographische Analyse des destillierten Reaktionsgemisches ermittelte Ausbeute von 26 % der Theorie an 1. Homologisierungsprodukt und von 17 % der Theorie an 2. Homologisierungsprodukt. Das 1. Homologe wurde gaschromatographisch präparativ an einer Siliconsäule isoliert und durch sein 2,4-Dinitro-phenylhydrazon als 2-Methyl-cycloheptanon identifiziert. Es hat also die folgende Reaktion (zumindest hauptsächlich) stattgefunden:

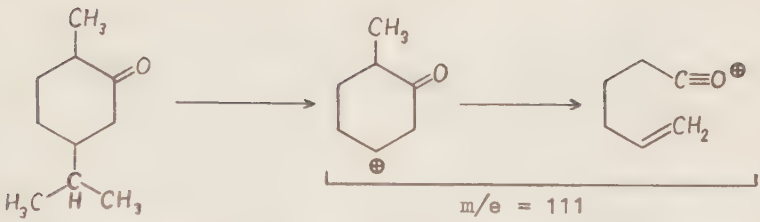


Eine analoge Umsetzung von 2-Äthyl-cyclohexanon mit der 1,9-fachen molaren Menge an Diazomethan ergab aufgrund gaschromatographischer Analyse eine Ausbeute von 20 % der Theorie an 1. Homologisierungsprodukt, das mittels präparativer Gaschromatographie einer kleinen Probe isoliert und durch sein Massenspektrum (s. auch Seite 16 - 19) und sein 2,4-Dinitrophenylhydrazon als 2-Äthyl-cycloheptanon identifiziert wurde. Die Reaktion verläuft also analog der Homologisierung von 2-Methyl-cyclohexanon. Das analytische Gaschromatogramm zeigte nur noch eine sehr geringe Menge an unverändertem Ausgangsketon und eine beträchtliche Weiterhomologisierung.

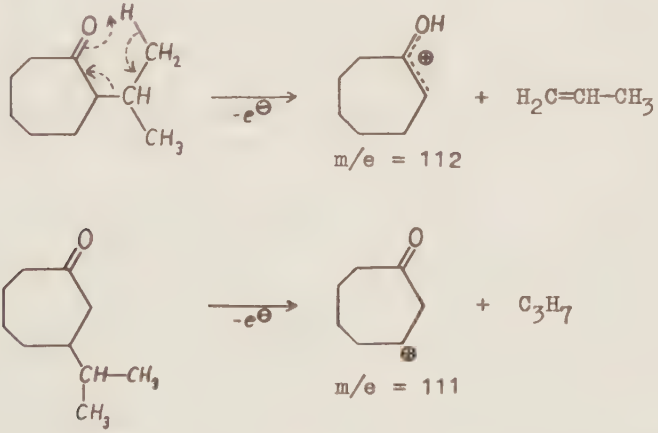
Als weiteres α-Alkyl-cyclohexanon wurde unter gleichen Bedingungen 2-Isopropyl-cyclohexanon mit der 1,8-fachen molaren Menge Diazomethan umgesetzt. Die gaschromatographische Analyse des Reaktionsproduktes ergab eine Ausbeute von 17 % der Theorie an 1. Homologisierungsprodukt neben 13 % an unverändertem Ausgangsstoff. Aus einer kleinen Probe wurde eine geringe Menge an 1. Homologisierungsprodukt gaschromatographisch isoliert. Das Massenspektrum ergab das für Isopropylcycloheptanon geforderte Molekulargewicht. Wegen der geringen Menge des zur Verfügung stehenden reinen Materials konnte die Strukturbestimmung nicht mittels eines Derivates vorgenommen werden. Ein IR-Spektrum zeigte, dass es sich um ein Keton handelte. Die Frage, ob 2- oder 3-Isopropyl-cycloheptanon vorlag, konnte anhand des Massenspektrums in eindeutiger Weise zugunsten des 2-Isomeren entschieden werden. Es ist bekannt, dass bei der Massenspektroskopie cyclischer α-Alkyl-ketone die Alkylgruppe dann als Olefin eliminiert wird, wenn sie in γ-Stellung zur Ketogruppe ein Wasserstoffatom enthält [39]. So zeigt z.B. das Massenspektrum von Menthon, bei welchem in α-Stellung zur Ketogruppe eine Isopropylgruppe steht, ein Molekülion mit m/e = 154, daneben aber einen größeren Peak bei m/e = 112. Dieser zweite Peak rührt von der Abspaltung der Isopropylgruppe als Propen her:



Carvomenthon, bei welchem die Isopropylgruppe in β-Stellung zur Ketogruppe steht, zeigt dagegen eine andere Fragmentierung im Massenspektrogramm. Neben dem Peak bei m/e = 154, der dem Molekulargewicht entspricht, tritt ein großer Peak bei m/e = 111 auf, dessen Zustandekommen in der folgenden Weise gedeutet wird:

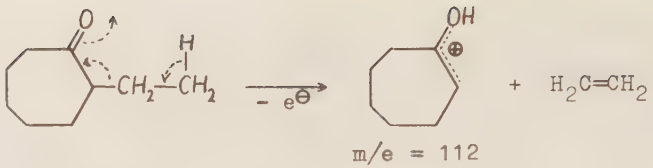


Die Übertragung dieser Tatsachen auf Isopropylcycloheptanone verlangt, dass das Massenspektrum von 2-Isopropyl-cycloheptanon neben einem kleinen Peak bei m/e = 154 einen großen Peak bei m/e = 112 zeigen sollte, während das Massenspektrum von 3-Isopropyl-cycloheptanon infolge der andersartigen Fragmentierung neben dem Molekülpeak bei m/e = 154 einen zweiten großen Peak bei m/e = 111 aufweisen sollte:

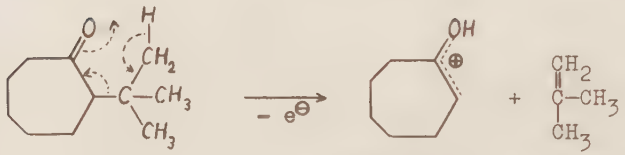


Es wurde gefunden, dass das 1. Homologisierungsprodukt des 2-Isopropyl-cyclohexanons einen großen Peak bei m/e = 112 neben einem wesentlich kleineren bei m/e = 111 zeigt, woraus sich schließen lässt, dass überwiegend 2-Isopropyl-cycloheptanon vorliegt.

Bei den Massenspektren von 2-Äthyl- und 2-tert.-Butyl-cycloheptanon ist analog eine Fragmentierung nach dem folgenden Schema zu erwarten:



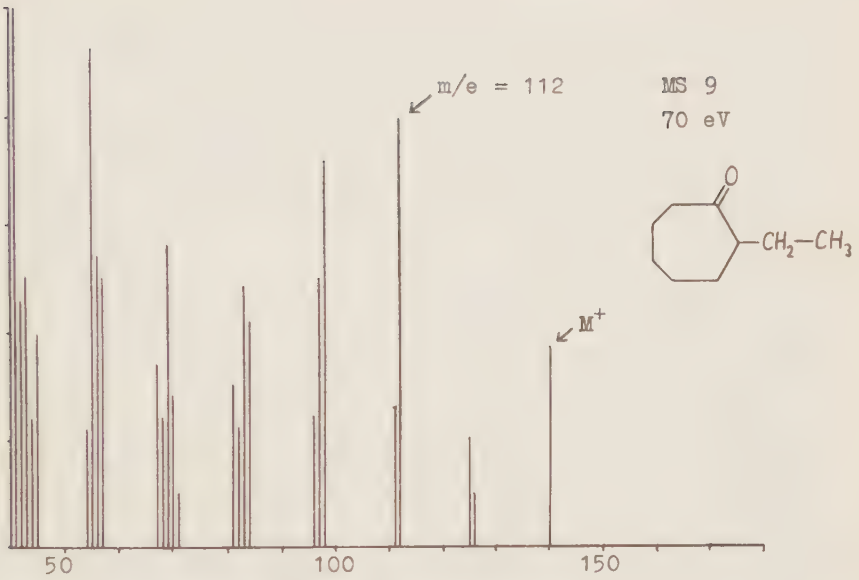
m/e = 112



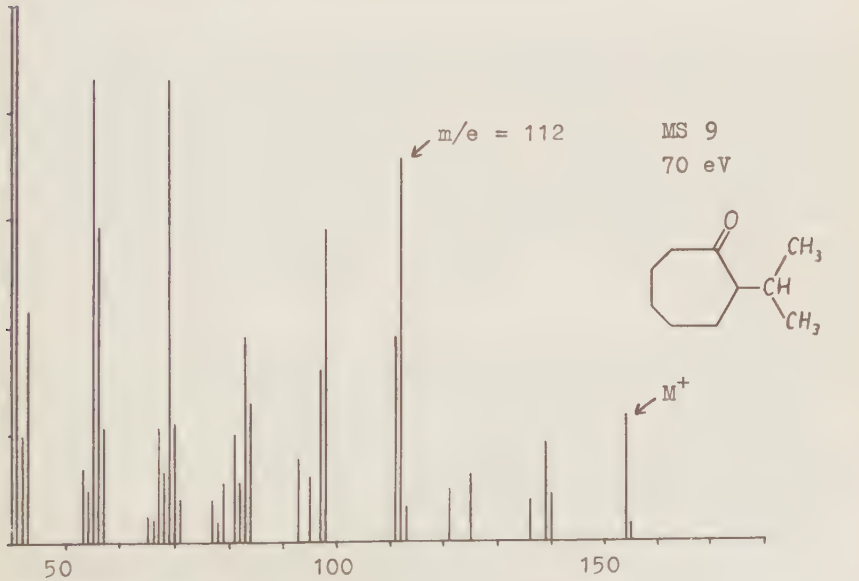
m/e = 112

Als letztes 2-Alkyl-cyclohexanon wurde 2-tert.-Butyl-cyclohexanon in Gegenwart von Aluminiumchlorid mit der 2,2-fachen molaren Menge ätherischer Diazomethan-Lösung umgesetzt. Die Ausbeute an 1. Homologisierungsprodukt betrug aufgrund gaschromatographischer Analyse 14 % der Theorie neben 40 % an unverändertem Ausgangsketon. Aus einer kleinen Probe wurde das 1. Homologisierungsprodukt gaschromatographisch isoliert und durch sein 2,4-Dinitro-phenylhydrazon sowie durch sein Massenspektrum als 2-tert.-Butyl-cycloheptanon identifiziert. Es tritt also auch in diesem Fall bei der Homologisierung die Methylengruppe des Diazomethans vorwiegend zwischen die Ketogruppe und die unsubstituierte Methylengruppe des cyclischen Ketons. Die Verminderung der Ausbeute trotz Anwendung einer größeren Menge an Diazomethan im Vergleich zu den Methyl-, Äthyl- und Isopropylverbindungen kann durch die sterische Behinderung der Ketogruppe durch die voluminöse tert.-Butylgruppe erklärt werden.

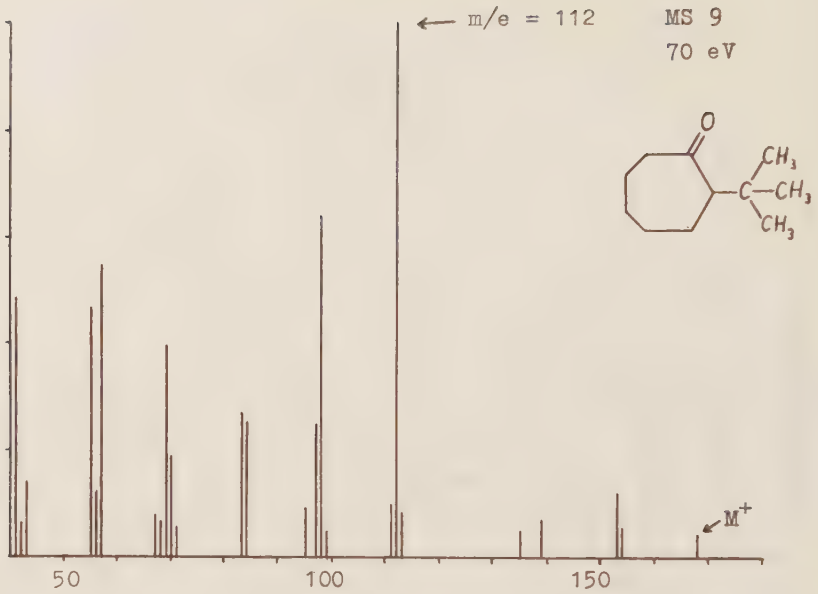
Auf den folgenden Seiten sind die auf Dezimalmaßstab umgezeichneten Massenspektren von 2-Äthyl-, 2-Isopropyl- und 2-tert.-Butyl-cycloheptanon wiedergegeben, d.h. von den 1. Homologisierungsprodukten von 2-Äthyl-, 2-Isopropyl- und 2-tert.-Butyl-cyclohexanon mit Diazomethan, so wie sie aus den Reaktionsgemischen gaschromatographisch isoliert worden sind.



Massenspektrum von 2-Äthyl-cycloheptanon

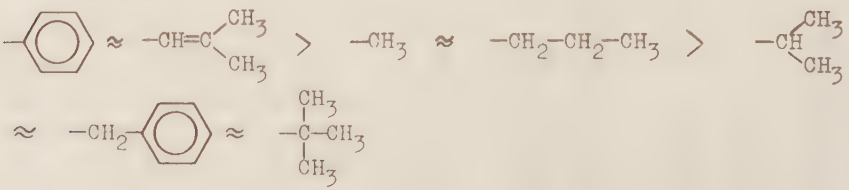


Massenspektrum von 2-Isopropyl-cycloheptanon



Massenspektrum von 2-tert.-Butyl-cycloheptanon

Die Tatsache, dass bei der Aluminiumchlorid-katalysierten Homologisierung α-alkylsubstituierter cyclischer Ketone mit Diazomethan bevorzugt die zur Carbonylgruppe nachbarständige unsubstituierte Methylengruppe anionotrop an das Carbenium-Kohlenstoffatom wandert, steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Homologisierung offenkettiger unsymmetrischer Ketone mit Diazomethan unter der Katalyse durch Bortrifluorid oder Methanol [20]. Die hiernach aufgestellte Reihe der Wanderungstendenzen

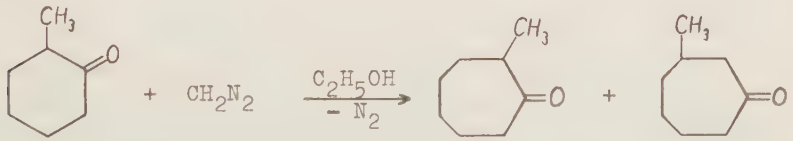


lässt erkennen, dass bei der Homologisierung von Ketonen mit

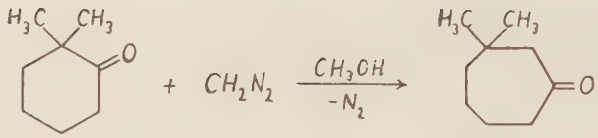
Diazomethan die anionotrope Wanderung eines Methyl- oder Propylrestes, d.h. eines unsubstituierten Alkylrestes, gegenüber der eines Isopropylrestes, d.h. eines in α-Stellung verzweigten Alkylrestes, bevorzugt ist. Die angegebene Abstufung stellt einen Sonderfall dar, denn bei den meisten anderen bisher untersuchten nucleophilen Umlagerungsreaktionen findet man eine etwa umgekehrte Reihenfolge der anionotropen Wanderungstendenzen [40].

Merkwürdigerweise liefert die Alkohol-katalysierte Homologisierung α-alkylsubstituierter cyclischer Ketone mit Diazomethan etwa gleiche Mengen an den beiden isomeren 1. Homologisierungsprodukten und zeigt somit neben der Epoxid-Bildung eine weitere Abweichung von dem Lewissäuren-katalysierten Verfahren. Eine Erklärung hierfür könnte eventuell in einem Solvatationseffekt gesucht werden, z.B. in der Erniedrigung der Energie des ionischen Übergangszustandes durch Solvatation in Gegenwart größerer Mengen an Alkohol. Sterische Faktoren scheinen aufgrund von Überlegungen an Modellen für die Richtung des Reaktionsablaufes keine Rolle zu spielen.

Beispiele für diesen abweichenden Reaktionsverlauf bei cyclischen Ketonen findet man bei der Methanol- oder Äthanol-katalysierten Homologisierung von 2-Methyl-cyclohexanonen mit Diazomethan. So entsteht aus 2-Methyl-cyclohexanon durch Äthanol-katalysierte Umsetzung mit Diazomethan "in situ" neben Epoxid und höheren Homologen ein Gemisch von 2-Methyl-cycloheptanon (6 % d.Th.) und 3-Methyl-cycloheptanon (7 % d.Th.) [17]:

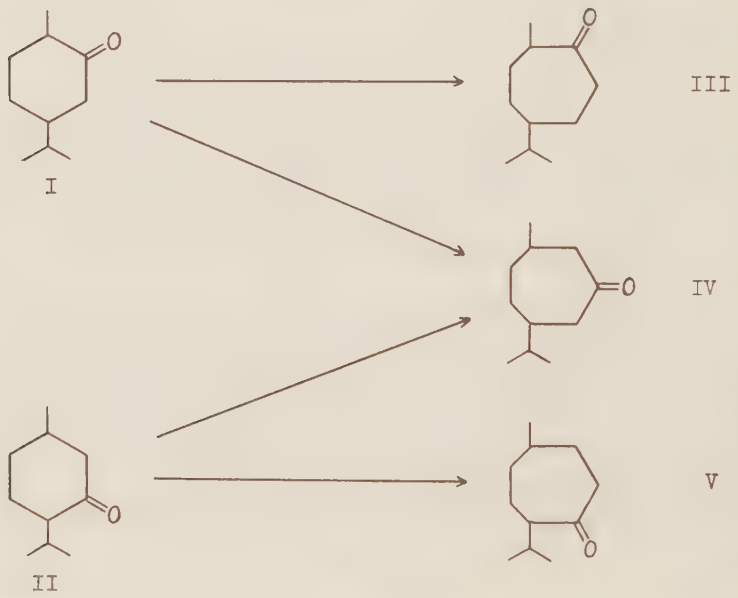


Für die "in situ"-Homologisierung von 2,2-Dimethyl-cyclohexanon mit Diazomethan wird sogar 3,3-Dimethyl-cycloheptanon als einziges 1. Homologisierungsprodukt angegeben [41]:



2. Umsetzung von Carvomenthon und Menthon mit Diazomethan

Bei der Homologisierung von Carvomenthon (I) und Menthon (II) mit Diazomethan ist die Bildung von insgesamt drei 1. Homologisierungsprodukten möglich:



Die Methanol-katalysierte "in situ"-Homologisierung von Carvomenthon mit Diazomethan ist beschrieben [42] und ergibt neben einem Epoxid 13 % der Theorie an 2-Oxo-1-methyl-5-isopropyl-cycloheptan (III) und 17 % der Theorie an 3-Oxo-1-methyl-5-isopropyl-cycloheptan (IV). Dieses Ergebnis entspricht im Verhältnis der beiden isomeren 1. Homologisierungsprodukte der auf Seite 21 erwähnten "in situ"-Reaktion von 2-Methyl-

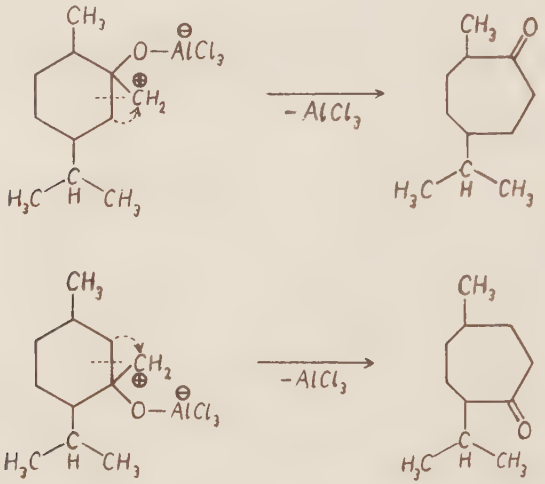
cyclohexanon mit Diazomethan. Nach den eigenen Untersuchungen am 2-Methyl-cyclohexanon (s. Seite 15) war zu erwarten, dass bei der Aluminiumchlorid-katalysierten Homologisierung von Carvomenthon mit Diazomethan im Gegensatz zum "in situ"-Verfahren als 1. Homologes praktisch nur 2-Oxo-1-methyl-5-isopropyl-cycloheptan (III) erhalten würde. Analog sollte aus Menthon (II) mit Diazomethan in Gegenwart von Aluminiumchlorid als 1. Homologes 4-Oxo-1-methyl-5-isopropyl-cycloheptan (V) gebildet werden.

In einem 50-mMol-Ansatz wurde Carvomenthon in Gegenwart von Aluminiumchlorid mit der 1,85-fachen molaren Menge ätherischer Diazomethan-Lösung umgesetzt. Das nach üblicher Aufarbeitung erhaltene und destillierte Reaktionsgemisch zeigte im analytischen Gaschromatogramm eine Ausbeute von 33 % der Theorie an 1. Homologisierungsprodukt neben je 10 % an unverändertem Carvomenthon und 2. Homologisierungsprodukt.

Ein analoger Ansatz mit Menthon und der 2,5-fachen Menge Diazomethan ergab 33 % der Theorie an 1. Homologisierungsprodukt neben 19 % an nicht umgesetztem Menthon und 1 - 2 % an 2. Homologisierungsprodukt. Die gaschromatographischen Retentionszeiten der 1. Homologen von Carvomenthon und Menthon waren verschieden.

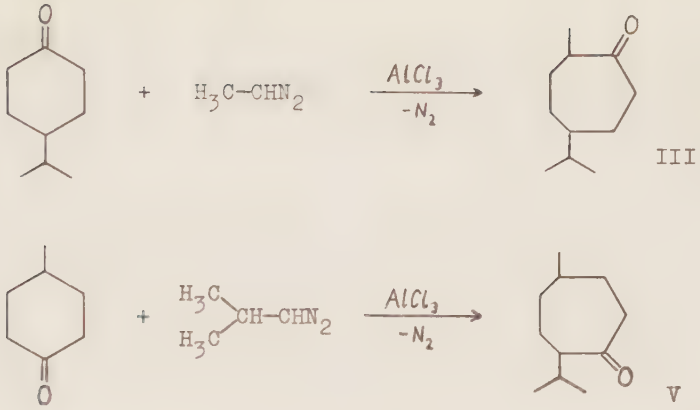
Zur präparativen Gewinnung der 1. Homologisierungsprodukte wurden je 0,5 Mol Carvomenthon mit der 2-fachen und 0,6 Mol Menthon mit der 2,5-fachen molaren Menge ätherischer Diazomethan-Lösung in Gegenwart von Aluminiumchlorid umgesetzt und die nach der üblichen Aufarbeitung erhaltenen Reaktionsgemische durch Feindestillation an einer Ringspaltsäule (Stage) getrennt. Die 1. Homologen wurden durch nochmalige Destillation über eine Vigreux-Kolonne weiter gereinigt und durch ihre 2,4-Dinitro-phenylhydrazone als 2-Oxo- bzw. 4-Oxo-1-methyl-5-isopropyl-cycloheptan (III bzw. V) identifiziert. Das mit diesen Produkten isomere 3-Oxo-1-methyl-5-isopropyl-cycloheptan (IV), das sowohl aus Carvomenthon als auch aus Menthon entstehen könnte, wurde nicht gefunden. Es läuft also

auch hier die Aluminiumchlorid-katalysierte Homologisierung in der Weise ab, dass die Methylengruppe des Diazomethans hauptsächlich an der substituentenfreien Seite der Carbonylgruppe eintritt:



3. Umsetzung substituierter Cycloalkanone mit Diazoäthan und 1-Diazo-2-methyl-propan (Diazoisobutan)

Die im vorstehenden Abschnitt beschriebenen siebengliedrigen cyclischen Ketone 2-Oxo- und 4-Oxo-1-methyl-5-isopropyl-cycloheptanon (III und V) sollten außer durch Homologisierung von Carvomenthon und Menthon mit Diazomethan auch auf einem anderen Weg herstellbar sein, bei dem man 4-Isopropyl-cyclohexanon mit Diazoäthan und 4-Methyl-cyclohexanon mit Diazoisobutan umsetzt. Da hierbei die Ausgangsketone symmetrische Strukturen besitzen, sollte als 1. Homologisierungsprodukt nur jeweils ein Keton auftreten können. Es wäre zu prüfen, ob sich auf diese Weise vielleicht sogar eine relativ einfache und präparativ brauchbare Synthesemöglichkeit für die Siebenring-Ketone III und V ergibt:

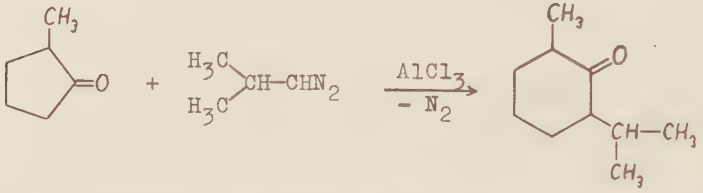


In einem 200-mMol-Ansatz wurde 4-Isopropyl-cyclohexanon in Gegenwart von Aluminiumchlorid mit der 1,85-fachen molaren Menge ätherischer Diazoäthan-Lösung umgesetzt und in einem 100-mMol-Ansatz analog 4-Methyl-cyclohexanon mit der 1,85-fachen Menge ätherischer Diazoisobutan-Lösung. In beiden Fällen wurde nach der üblichen Aufarbeitung das 1. Homologisierungsprodukt durch wiederholte fraktionierende Destillation über eine Vigreux-Kolonne isoliert. Die Ausbeuten betrugen 42 bzw. 45 % der Theorie. Die erhaltenen Produkte stimmten in Analyse, IR-Spektrum, Siedepunkt und 2,4-Dinitro-phenylhydrazon hinreichend mit den aus Carvomenthon bzw. Menthon mit Diazomethan gewonnenen Verbindungen III und V überein [43].

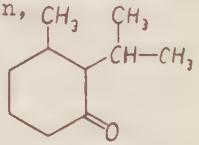
Es erwies sich, dass die Herstellung der Ketone III und V aus 4-Isopropyl- bzw. 4-Methyl-cyclohexanon mittels Diazoäthan bzw. Diazoisobutan wegen der besseren Ausbeuten und vor allem wegen der einfachen Isolierung aus dem Reaktionsgemisch in präparativer Hinsicht der Homologisierung von Carvomenthon bzw. Menthon mit Diazomethan vorzuziehen ist. Diese Synthese stellt ein sehr schönes Beispiel für die praktische Anwendung der Lewissäuren-katalysierten Homologisierungsreaktion dar.

Als ein weiteres Beispiel wurde 2-Methyl-cyclopentanon mit Diazoisobutan umgesetzt. Das nach üblicher Aufarbeitung gaschromatographisch isolierte 1. Homologisierungsprodukt erwies

sich aufgrund seines NMR-Spektrums als 2-Oxo-1-methyl-3-isopropyl-cyclohexan. Die Einschiebung des Kohlenstoffatoms 1 der Diazoverbindung war also auch in diesem Fall zumindest überwiegend an der substituentenfreien Seite der Carbonylgruppe erfolgt:



Die Unterscheidung zwischen dem vorstehend angegebenen Sechsring-Keton und dem anderen möglichen 1. Homologisierungsprodukt, 3-Oxo-1-methyl-2-isopropyl-cyclohexan,

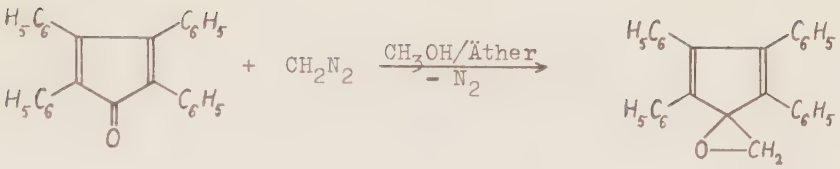


ergab sich aus dem NMR-Spektrum durch die regelmäßige Struktur eines Multipletts bei 80 - 100 Hz, die eher für das Vorliegen des α,α'-disubstituierten Ketons spricht; das isomere α,β-disubstituierte Keton sollte ein komplizierteres Spektrum ergeben. Das bisher nicht beschriebene 2-Oxo-1-methyl-3-isopropyl-cyclohexan ist eine pfefferminzartig riechende Flüssigkeit mit Kp: 200°.

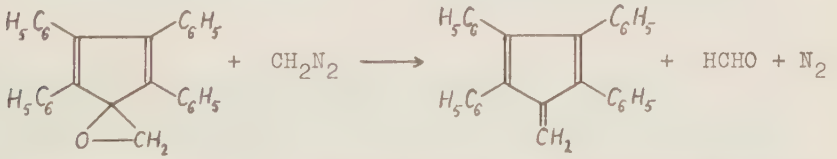
4. Versuche zur Umsetzung einiger Cyclopentadienon-Derivate mit Diazomethan unter Katalyse durch Aluminiumchlorid

Im Anschluss an die Versuche mit gesättigten cyclischen Ketonen wurde die Übertragbarkeit der Aluminiumchlorid-katalysierten Homologisierungsreaktion auf einige Cyclopentadienon-Derivate untersucht.

Tetraphenylcyclopentadienon addiert Diazomethan in reiner ätherischer Lösung unter Bildung von Pyrazolin-Derivaten [44]. Hierbei tritt also eine der Ring-Doppelbindungen in Reaktion. In Gegenwart von Methanol unterbleibt diese 1,3-dipolare Addition, und es bildet sich in 65 %iger Ausbeute ein Epoxid [44]:



Es interessierte die Frage, ob sich mit Aluminiumchlorid anstelle von Methanol als Katalysator eine Homologisierungsreaktion wie bei den gesättigten cyclischen Ketonen durchführen lässt. Ein orientierender Versuch ergab, dass dies nicht der Fall ist. Bei dem mit einer ätherischen Suspension von Tetraphenylcyclopentadienon durchgeführten Ansatz hellte sich das Reaktionsgemisch erst nach Zugabe der fünffachen molaren Menge Diazomethan auf, nachdem schon vorher völlige Lösung eingetreten war. Das in der üblichen Weise aufgearbeitete Reaktionsgemisch zeigte im Dünnschicht-Chromatogramm das Vorhandensein von mindestens acht verschiedenen Produkten. Die Chromatographie des Gemisches in Petroläther/Benzol an einer Silicagel-Säule ergab als 1. Fraktion eine geringe Menge einer roten Substanz, die durch Schmelzpunkt, Massenspektrum und IR-Spektrum (Vergleich mit authentischem Spektrum) als 1,2,3,4-Tetraphenyl-fulven identifiziert wurde. Im übrigen konnte nur etwas Ausgangsmaterial sowie undefinierte, nicht kristallisierende gelbe bis braune Öle erhalten werden. Die Bildung von Tetraphenylfulven aus Tetraphenylcyclopentadienon könnte durch eine Redoxreaktion erklärt werden, bei welcher ein zunächst entstehendes Epoxid durch weiteres Diazomethan zu Tetraphenylfulven reduziert wird:



Diese Annahme ist nicht unbegründet, da Fälle bekannt sind, in denen aliphatische Diazoverbindungen desoxygenierend wirken [45].

Ähnlich unbefriedigende Ergebnisse wie bei der Aluminiumchlorid-katalysierten Umsetzung von Cyclopentadienon mit Diazomethan werden auch für die analoge Reaktion mit einem anderen Divinylketon, 1,5-Diphenyl-pentadienon-(3) (Dibenzylidenaceton) angegeben [26].

Ein orientierender Versuch mit Fluorenon zeigte, dass auch dieses Keton bei der Umsetzung mit Diazomethan in Gegenwart von Aluminiumchlorid ein schwer trennbares Gemisch verschiedener leicht verharzender, höhermolekularer Reaktionsprodukte ergibt, während in Gegenwart von Methanol in guter Ausbeute 9-Methoxy-phenanthren entsteht [46].

Das als Katalysator verwendete Aluminiumchlorid bewirkt in den angeführten Fällen wahrscheinlich Kondensationen der primären Reaktionsprodukte, womit der Anwendbarkeit der Lewissäuren-katalysierten Homologisierungsreaktion mit Diazomethan hier eine Grenze gesetzt ist.

III. Umsetzung von Norcampher mit Diazomethan unter Katalyse durch Aluminiumchlorid

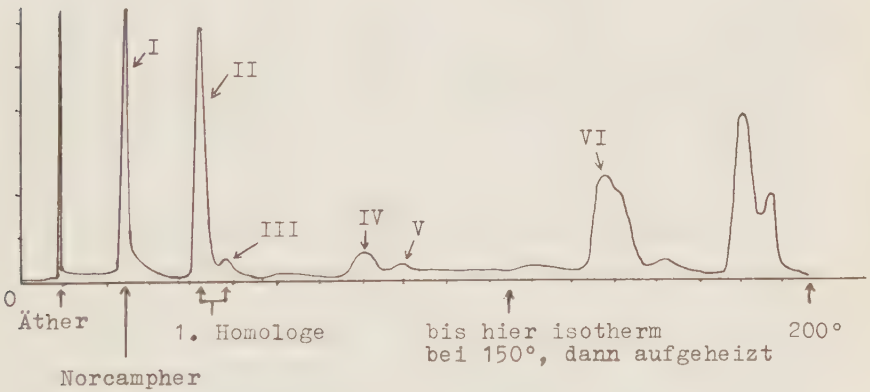
Über die Reaktion verbrückter bicyclischer Ketone mit Diazoalkanen ist nur wenig bekannt. 2,3-Dioxo-bicyclo[2.2.1]-heptan [47] ("Norcampherchinon") und 2,3-Dioxo-1,7,7-trimethyl-bicyclo[2.2.1]heptan [48] ("Campherchinon") geben mit ätherischem Diazomethan in Gegenwart von Methanol unter Ringerweiterung und O-Methylierung Monoenoläther. Die Umsetzung der entsprechenden Monoketone Norcampher und Campher mit Diazomethan unter Methanol-Katalyse ist jedoch bisher nicht beschrieben.

Die Reaktion von 2-Oxo-bicyclo[2.2.1]heptan (Norcampher) mit Diazomethan unter Aluminiumchlorid-Katalyse ergibt ein anderes Bild, als man es von analogen Reaktionen unsubstituierter und α-alkylsubstituierter cyclischer Ketone her kennt. Bei Anwendung der zweifachen molaren Menge Diazomethan und üblicher Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ergab die gaschromatographische Analyse des erhaltenen Produktes noch

27 % an nicht umgesetztem Norcampher neben nur 11,5 % der Theorie an vermutlichem 1. Homologisierungsprodukt. Erst die Umsetzung von Norcampher mit der dreifachen molaren Menge Diazomethan ergab in einem Vorversuch eine anhand gaschromatographischer Analyse abgeschätzte Ausbeute von 14 % der Theorie an 1. Homologisierungsprodukt neben 12 % an unverändertem Norcampher.

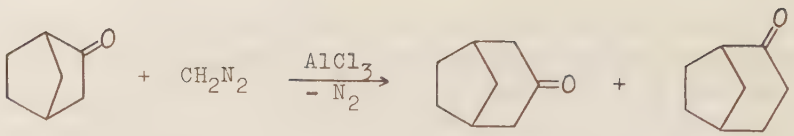
Nach den Erfahrungen der Vorversuche wurde in einem präparativen Ansatz Norcampher mit der dreifachen molaren Menge Diazomethan in üblicher Weise umgesetzt und das gereinigte Reaktionsgemisch präparativ gaschromatographisch getrennt.

Das der präparativen Trennung zugrundegelegte analytische Gaschromatogramm des gesamten Reaktionsgemisches an einer Säule von Apiezon L auf Chromosorb G mit Helium als Trägergas zeigte das folgende Bild:



Es fällt auf, dass die Peaks, die man einem 1. Homologisierungsprodukt sowie höheren Homologen zuordnen könnte, jeweils von einem kleineren Peak gefolgt sind, was das Vorhandensein isomerer Verbindungen nahelegt.

Grundsätzlich können bei der Reaktion von Norcampher (I) mit ätherischem Diazomethan unter Katalyse durch Aluminiumchlorid zwei isomere 1. homologe Ketone entstehen:



I II III

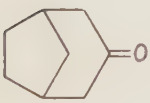
Betrachtet man die Methylenbrücke des Norcamphers als einen zur Ketogruppe α-ständigen Alkylsubstituenten, so sollte man nach den an anderen α-alkylsubstituierten cyclischen Ketonen gemachten Erfahrungen (s. Seite 14 - 26) erwarten, dass die Methylengruppe des Diazomethans vorzugsweise an der substituentenfreien Seite der Ketogruppe eintritt, wobei als Hauptprodukt 2-Oxo-bicyclo[3.2.1]octan (III) gebildet würde. Die besonderen sterischen Verhältnisse bei dem gespannten bicyclischen System I lassen jedoch eine solche Analogiebetrachtung als nur sehr bedingt anwendbar erscheinen.

Von der Verbindung, die im Gaschromatogramm dem Peak II entspricht, konnte über 1 g präparativ isoliert werden; diese nach Abpressen auf Ton kristallin erhaltene Substanz erwies sich aufgrund ihres Schmelzpunktes, ihrer Derivate und ihrer gaschromatographischen Retentionszeit (Vergleich mit einem authentischen Präparat) als 3-Oxo-bicyclo[3.2.1]octan (II).

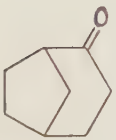
Die dem Peak III entsprechende Substanz wurde bei der gaschromatographischen Trennung nicht rein erhalten. Nachdem bei längerem Stehen jedoch aus dem Gemisch etwas II auskristallisiert war, konnte gaschromatographisch eine Anreicherung an dem Peak III festgestellt werden. Diese Substanz zeigte die gleiche gaschromatographische Retentionszeit wie authentisches 2-Oxo-bicyclo[3.2.1]octan (III).

Die Tatsache, dass nur sehr geringe Mengen an Verbindung III neben etwa 9 % der Theorie an Verbindung II aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden konnten, beweist jedoch nicht, dass bei der Homologisierung von Norcampher mit Diazomethan unter den beschriebenen Bedingungen im ersten Reaktionsschritt mehr II als III entsteht. Vor allem wegen des verwendeten

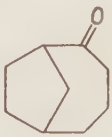
großen Überschusses an Diazomethan (dreifach) wird die Weiterhomologisierung eine wesentliche Rolle spielen. Hierfür spricht auch das Auftreten größerer Peaks im Gaschromatogramm, die man einem 3. und 4. Homologisierungsprodukt zuordnen könnte. Bei der analogen Homologisierung unsubstituierter und unverbrückter Cycloalkanone hat das Gaschromatogramm eine einfachere Gestalt [23]; die dem Hauptprodukt folgenden höheren Homologisierungsprodukte treten dabei in jeweils abnehmenden Mengen auf. Die sehr unregelmäßige Gestalt des Gaschromatogramms des Homologisierungsgemisches von Norcampher lässt vermuten, dass Norcampher und seine Homologen der Ringerweiterungsreaktion sehr verschieden leicht zugänglich sind. Ein Beweis für dieses verschiedene Reaktionsvermögen wurde in anderem Zusammenhang in parallelen Versuchen im hiesigen Institut [49] erbracht, indem unter ähnlichen Bedingungen 3-Oxo- und 2-Oxo-bicyclo[3.2.1]-octan (II bzw. III) mit Diazomethan umgesetzt wurden. Es zeigte sich, dass bei 3-Oxo-bicyclo[3.2.1]octan keine Reaktion eintrat, während 2-Oxo-bicyclo[3.2.1]octan mit der äquimolaren Menge Diazomethan in Gegenwart von Aluminiumchlorid bei - 35° in mäßiger Ausbeute zu einem Gemisch von 3-Oxo- und 2-Oxo-bicyclo[4.2.1]nonan (IV bzw. V) homologisiert wurde:



II + CH_2N_2 $\xrightarrow{AlCl_3}$ keine Reaktion



III + CH_2N_2 $\xrightarrow[-N_2]{AlCl_3}$

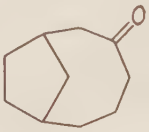
IV + 

V

Der Vergleich der gaschromatographischen Retentionszeiten der auf diese Weise hergestellten Verbindungen IV und V und der aus der Norcampher-Homologisierung erhaltenen und in sehr

geringen Mengen gaschromatographisch isolierten 2. Homologisierungsprodukte ergab, dass es sich in beiden Fällen um die gleichen Paare isomerer Verbindungen handelte. Der Vergleich der IR-Spektren festigt diese Annahme.

Auch die dem Peak VI entsprechende Verbindung wurde in geringen Mengen gaschromatographisch isoliert. Nach dem Massenspektrum des 2,4-Dinitro-phenylhydrazons handelt es sich handelt es sich hierbei um ein zu Norcampher dreifach methylenhomologes Keton. In Analogie zu den 1. und 2. Homologisierungsprodukten könnte man die Struktur eines 3-Oxo-bicyclo[5.2.1]-decans (VI) in Betracht ziehen,

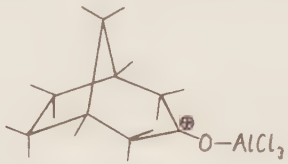


VI

wobei man jedoch bedenken muss, dass die mit zunehmender Ringgröße veränderten Spannungsverhältnisse dieser bicyclischen Systeme die Berechtigung zu einem solchen Analogieschluss einschränken. Weder das NMR-Spektrum der reinen Substanz noch das des 2,4-Dinitro-phenylhydrazons kann eine Auskunft über die Stellung der Ketogruppe geben; es könnte also auch das 2-Oxo- oder das 4-Oxo-derivat vorliegen. Keines dieser drei möglichen Ketone ist bisher beschrieben. Ein durch die Schulter im Peak VI angedeutetes Isomeres konnte nicht isoliert werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Homologisierung des Norcamphers nicht mit der gleichen Leichtigkeit erfolgt wie die Homologisierung einfacher cyclischer Ketone. Von den beiden 1. Homologisierungsprodukten reagiert 3-Oxo-bicyclo-[3.2.1]octan (II) unter den angewandten Bedingungen nicht weiter mit Diazomethan, während 2-Oxo-bicyclo[3.2.1]octan (III) leicht weiterhomologisiert wird, sodass es nur in Spuren gefunden werden kann. Die 2. Homologisierungsprodukte scheinen der Weiterreaktion mit Diazomethan ebenfalls leicht zugänglich zu sein, da sie nur in geringen Mengen auftreten und sich erst das 3. Homologisierungsprodukt in etwas größerer Menge erhalten lässt.

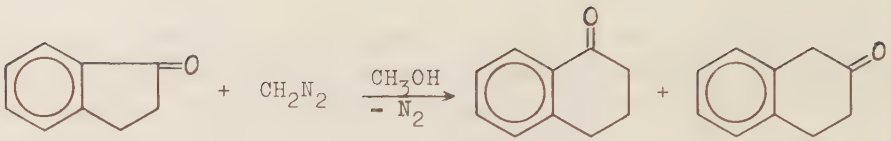
Der Grund dafür, dass 3-Oxo-bicyclo[3.2.1]octan im Gegensatz zur 2-Oxo-verbindung nicht weiterhomologisiert wird, ist in seiner räumlichen Struktur zu suchen. Nach der Anlagerung des Aluminiumchlorids an die Carbonylgruppe besitzt das hierdurch gebildete Carbenium-Kohlenstoffatom infolge der sp^2-Hybridisierung eine ebene Anordnung seiner Liganden:



Wenn die Methylengruppe des Diazomethans eine Bindung mit dem Carbenium-Kohlenstoffatom der aufpolarisierten Carbonylgruppe eingehen soll, so muss die ebene Anordnung am Carbenium-Zentrum aufgehoben werden zugunsten einer tetraedrischen sp^3-Anordnung. Dieser Übergang ist jedoch erschwert, da dem voluminösen Aluminiumchlorid beim Umklappen der O-$AlCl_3$-Gruppe in die exo-Stellung die Brücken-Methylengruppe ein Hindernis darstellt und beim Umklappen in die endo-Stellung die Wasserstoffatome in 6- und 7-Stellung im Weg wären. Darüberhinaus kann man sich vorstellen, dass die in der ätherischen Lösung sicherlich stark solvatisierte Methylengruppe des Diazomethans aus ähnlichen sterischen Gründen das Carbenium-Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe gar nicht erreichen kann. Beim 2-Oxo-bicyclo[3.2.1]octan liegen die Verhältnisse günstiger, sodass hier Reaktion eintreten kann.

IV. Umsetzung von Indanon-(1) mit Diazomethan "in situ" und unter Katalyse durch Aluminiumchlorid

Als ein Modellfall für cyclische α,β-benzokondensierte Ketone kann das Indanon-(1) (III) dienen. Man sollte nach den bisherigen Erfahrungen erwarten, dass bei seiner Umsetzung mit Diazomethan "in situ" neben einem Epoxid zwei isomere homologe Ketone entstehen, Tetralon-(1) (I) und Tetralon-(2) (II):



III I II

In einer älteren Arbeit [50] wird berichtet, dass bei dieser Reaktion nur undefinierte Kondensationsprodukte erhalten wurden. Es wurde hierbei allerdings auch nicht der Versuch unternommen, das zwischenzeitliche Entstehen eines der beiden möglichen 1. Homologisierungsprodukte mittels einer geeigneten Arbeitsweise nachzuweisen.

Tetralon-(1) ist eine ziemlich stabile Verbindung; falls es aus Indanon-(1) und Diazomethan in nennenswertem Maß gebildet wird, dann sollte es auch aus dem aufgearbeiteten Reaktionsgemisch isolierbar sein oder sich darin zumindest gaschromatographisch nachweisen lassen. Tetralon-(2) ist weniger stabil und zeigt vor allem eine sehr große Alkaliempfindlichkeit. Da die "in situ"-Reaktion mit Diazomethan in alkalischem Medium durchgeführt wird, kann man eventuell entstehendes Tetralon-(2) wahrscheinlich kaum aus dem Reaktionsgemisch isolieren. Die Annahme liegt also nahe, dass die beschriebenen undefinierten Kondensationsprodukte aus primär gebildetem Tetralon-(2) entstanden sind. Auch eine zusätzliche Beteiligung von Tetralon-(1) bei solchen Kondensationsreaktionen ist nicht ausgeschlossen.

Zu einer genaueren Untersuchung des Sachverhaltes wurde die "in situ"-Umsetzung von Indanon-(1) mit Diazomethan nachgearbeitet. Hierbei wurde jedoch die Reaktionsmischung eine halbe Stunde nach Beendigung der Zugabe von N-Nitroso-N-methyl-urethan angesäuert und sofort an einer kleinen Probe der sich auf die Alkaliempfindlichkeit begründende Nachweis [51] des Tetralons-(2) durchgeführt. Dieser Nachweis fiel stark positiv aus. Das aufgearbeitete Reaktionsgemisch jedoch zeigte im analytischen Gaschromatogramm an einer Silicon-Kolonne nur noch die schwache Andeutung einer möglichen homologen Substanz. Diese

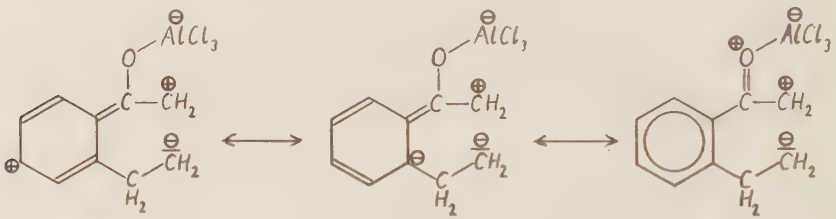
Ergebnisse zeigen also, dass bei der Umsetzung von Indanon-(1) mit Diazomethan "in situ", d.h. unter Methanol-Katalyse, primär Tetralon-(2) gebildet wird; Tetralon-(1) dürfte dagegen allenfalls in sehr geringen Mengen entstehen.

Die durch Aluminiumchlorid katalysierte Homologisierung von Indanon-(1) wurde in einem kleinen Ansatz mit der 1,85-fachen molaren Menge ätherischer Diazomethan-Lösung durchgeführt. Nach der üblichen Aufarbeitung zeigte das sich an der Luft bald gelb färbende Reaktionsgemisch eine deutlich positive Probe auf Tetralon-(2). Das analytische Gaschromatogramm des gesamten Produktes ergab 17 % an unverändertem Indanon-(1) und etwa 30 % der Theorie an 1. Homologisierungsprodukt. Das 1. Homologe wurde gaschromatographisch isoliert und durch seine gaschromatographische Retentionszeit, sein Semicarbazon und sein 2,4-Dinitro-phenylhydrazon als Tetralon-(1) identifiziert.

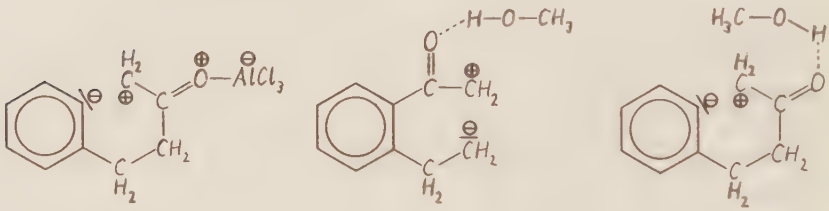
Aus diesen Ergebnissen kann man schließen, dass bei der Aluminiumchlorid-katalysierten Homologisierung von Indanon-(1) mit Diazomethan als 1. Homologisierungsprodukt hauptsächlich Tetralon-(1) entsteht, daneben aber auch Tetralon-(2). Würde die Menge des Tetralons-(2) größer sein als die des Tetralons-(1), so sollte sich nach der rasch erfolgten Aufarbeitung im Reaktionsgemisch doch noch ein gewisser Anteil davon wiederfinden lassen. Ein Gaschromatogramm des isolierten 1. Homologisierungsproduktes an einer Silicon-Lithelen-Kolonne, an welcher die beiden isomeren Tetralone deutlich verschiedene Retentionszeiten aufweisen, zeigte jedoch nur das Vorhandensein von höchstens einigen Prozent Tetralon-(2) neben Tetralon-(1) als weitaus überwiegendem Bestandteil.

Aufgrund der an offenkettigen Ketonen gefundenen [20], auf Seite 20 wiedergegebenen Reihe der Wanderungstendenzen von CH-Resten bei der Keton-Homologisierung sollte man erwarten, dass die anionotrope Wanderung des Phenylrestes gegenüber derjenigen der α-ständigen Methylengruppe bevorzugt ist und so als Hauptprodukt Tetralon-(2) entsteht. Dies ist jedoch nur bei Methanol-Katalyse der Fall. Die Tatsache, dass bei Kata-

lyse durch Aluminiumchlorid als Hauptprodukt Tetralon-(1) gebildet wird, lässt sich nicht durch eine sterische Behinderung der Wanderung des Phenylrestes erklären. Man kann vielmehr annehmen, dass bei der relativ festen Bindung des Aluminiums an den Sauerstoff der Carbonylgruppe ein Übergangszustand A wegen seiner Mesomerie-Möglichkeiten gegenüber einem Übergangszustand B ohne solche Möglichkeiten bevorzugt ist:



A

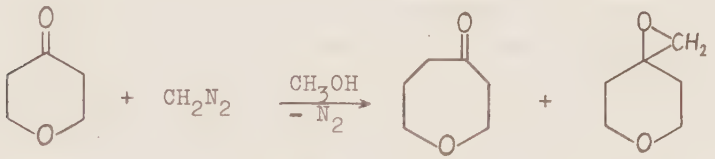


B C D

Im Fall der Methanol-Katalyse ist die Carbonylgruppe durch die Wasserstoffbrücke zum Methanol weniger stark in ihrem Doppelbindungscharakter geändert als bei der Aluminiumchlorid-Katalyse. Infolgedessen ist ein Übergangszustand C wegen des weitgehenden Ausscheidens konjugierter chinoider Grenzstrukturen weniger mesomeriestabilisiert als der oben formulierte Übergangszustand A. Die Energie von C könnte somit derjenigen eines Übergangszustandes D gleichen. Hierdurch ließe sich schon eine im Vergleich zum Aluminiumchlorid-katalysierten Verfahren verstärkte Bildung von Tetralon-(2) erklären. Für die weiteren Unterschiede im Reaktionsverlauf bei den beiden Verfahren wird außerdem die Solvatation des polaren Übergangszustandes im Fall des Methanol-katalysierten Verfahrens eine wesentliche Rolle spielen.

V. Umsetzung von Tetrahydropyranonen mit Diazomethan unter Katalyse durch Aluminiumchlorid

Einige heterocyclische Ketone reagieren mit Diazomethan unter Methanol-Katalyse zu Epoxiden und homologen Ketonen. Tetrahydropyranon-(4) beispielsweise gibt hierbei 60 % der Theorie Oxepanon-(4) neben 23 % Epoxid [52]:



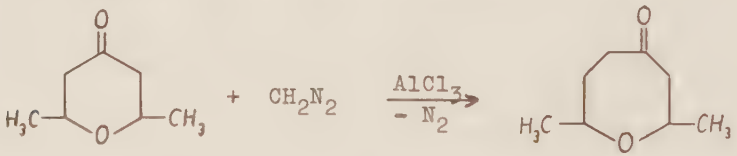
Thiacyclohexanon-(4) [53] und Thiacyclohexanon-(3) [54] liefern ähnliche Ergebnisse.

Es interessierte die Frage, ob Homologisierungen solcher heterocyclischer Ketone auch unter Katalyse durch Aluminiumchlorid durchgeführt werden können und ob diese Arbeitsweise eventuell durch Verhinderung der Epoxid-Bildung Vorteile gegenüber dem Methanol-katalysierten Verfahren bietet. Wegen des Heteroatoms im Ring ist allerdings mit Nebenreaktionen zu rechnen; bei den siebengliedrigen gesättigten Sauerstoffheterocyclen, den Oxepanen, scheinen z.B. Ringöffnungsreaktionen relativ leicht einzutreten [55].

Für Lewissäuren-katalysierte Homologisierungen heterocyclischer Ketone mit aliphatischen Diazoverbindungen gibt es schon einige Beispiele. So wurde Thiacyclohexanon-(4) mit Diazoessigsäure-äthylester in Gegenwart von Zinkchlorid zu 5-Oxothiepan-4-carbonsäure-äthylester umgesetzt [54] und N-Methylpiperidin-(4) mit Phenyldiazomethan in Gegenwart von Aluminiumchlorid zu 5-Oxo-1-methyl-4-phenyl-hexahydroazepin [56]. Eine Lewissäuren-katalysierte Homologisierung eines heterocyclischen Ketons mit Diazomethan ist dagegen bisher noch nicht beschrieben.

Tetrahydropyranon-(4) wurde in Äther in üblicher Weise mit der 1,5-fachen molaren Menge ätherischer Diazomethan-Lösung und ätherischem Aluminiumchlorid umgesetzt und das nach der Aufarbeitung erhaltene Reaktionsgemisch gaschromatographisch präparativ getrennt. Hierbei konnte das 1. Homologisierungsprodukt in etwa 9 %iger Ausbeute gewonnen werden. Es erwies sich durch sein IR-Spektrum und sein Massenspektrum (Hochauflösung) eindeutig als Oxepanon-(4). Die höheren Fraktionen konnten nicht in reiner Form isoliert werden.

In einem analogen Ansatz wurde 2,6-Dimethyl-tetrahydropyranon-(4) mit Diazomethan und Aluminiumchlorid umgesetzt. Bei der gaschromatographisch-präparativen Trennung des aufgearbeiteten Reaktionsgemisches wurde das 1. Homologisierungsprodukt in einer Ausbeute von 11,5 % der Theorie erhalten. Es erwies sich durch sein Oxim und sein NMR-Spektrum als 4-Oxo-2,6-dimethyl-oxepan:

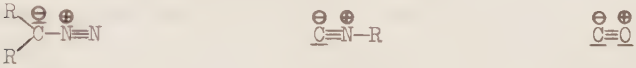


Das Ergebnis dieser beiden Versuche zeigt, dass die Aluminiumchlorid-katalysierte Homologisierung von Ketonen mit Diazomethan im Prinzip auch auf Ketone mit dem Grundgerüst von Sauerstoff-Heterocyclen anwendbar ist. Einen Vorteil bietet diese Methode hier jedoch nicht, wie man aus dem Vergleich der Ausbeuten erkennt. Unter Methanol-Katalyse erhält man aus den entsprechenden Sechsring-Ketonen Oxepanon bzw. 2,6-Dimethyl-oxepanon-(4) in 60 %iger [52] bzw. 47 %iger Ausbeute [57]; unter Katalyse durch Aluminiumchlorid betragen die Ausbeuten jedoch nur 9 bzw. 11,5 % der Theorie. Die geringen Ausbeuten bei dem Aluminiumchlorid-Verfahren dürften sowohl auf Nebenreaktionen, z.B. Ringöffnungen und Kondensationen, als auch auf beträchtliche Verluste bei der gaschromatographischen Auftrennung des Reaktionsgemisches zurückzuführen sein.

VI. Anhang: Einige Versuche, die in weiterem Zusammenhang mit der Lewissäuren-katalysierten Homologisierungsreaktion stehen

1. Versuche zur Lewissäuren-katalysierten Umsetzung von Ketonen mit Kohlenmonoxid

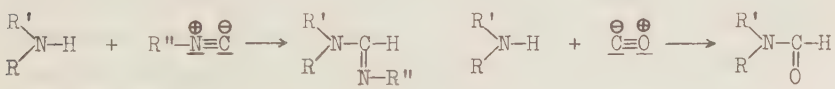
Die Reaktion von Ketonen mit Diazoalkanen wird ermöglicht durch die starke Nucleophilie des an die Diazogruppe gebundenen Kohlenstoffatoms. Eine Elektronenanordnung, die ähnliche Nucleophilie bewirken könnte, lässt sich auch für die beiden miteinander isoelektronischen Verbindungstypen der Isocyanide und des Kohlenmonoxids angeben [58]:



Diazoalkane Isocyanide Kohlenmonoxid

Aufgrund dieser Ähnlichkeiten wurde von verschiedenen Bearbeitern versucht, von den Diazoalkanen her bekannte Reaktionen auf Isocyanide und Kohlenmonoxid zu übertragen. Erfolge konnten z.B. bei der Umsetzung von cyclischen Ketonen mit Isocyaniden in Gegenwart von Bortrifluorid-ätherat erzielt werden, wobei allerdings nur der erste Reaktionsschritt der Anlagerung des negativierten Diazo-Kohlenstoffatoms an das Kohlenstoffatom der aufpolarisierten Carbonylgruppe eine Analogie zu der Reaktion bei den Diazoalkanen darstellt, die Weiterreaktion jedoch völlig anders verläuft [59].

Eine der Methylierung von Aminen mit Diazomethan [60] analoge Reaktion wurde bei der Umsetzung von Aminen mit Isocyaniden in Gegenwart von Kupfer(I)-chlorid gefunden [61]. In diesem Fall entstehen durch N-H-Insertion des Isocyanid-Kohlenstoffatoms Amidine. Führt man die Reaktion anstatt mit Isocyaniden mit Kohlenmonoxid durch, so bilden sich nach dem gleichen Prinzip Formamide [62]:



Es wäre denkbar, dass unter geeigneten Bedingungen Kohlenmonoxid auch mit Ketonen in einer der Homologisierungsreaktion mit Diazoalkanen analogen C-C-Insertion zur Reaktion gebracht werden könnte. Hierzu wären unter anderem zwei Bedingungen zu erfüllen; erstens müsste das Reaktionsgemisch eine genügende Konzentration an dem in praktisch allen organischen Lösungsmitteln kaum löslichen Kohlenmonoxid aufweisen. Dies könnte z.B. durch Zugabe von Kupfer(I)-chlorid erreicht werden; dieses nimmt Kohlenmonoxid leicht auf und gibt es auch leicht wieder ab, kann also als Überträger fungieren. Zweitens müsste, z.B. durch Zugabe einer Lewissäure, für eine genügende Aufpolarisation der Carbonylgruppe gesorgt werden.

Es wurden Versuche durchgeführt, bei denen Cyclohexanon bei Raumtemperatur und Normaldruck in Gegenwart von Kupfer(I)-chlorid und Bortrifluorid bzw. Aluminiumchlorid in ätherischer Lösung längere Zeit mit Kohlenmonoxid behandelt wurde. Nach Aufarbeiten des Reaktionsgemisches wurde als Hauptprodukt unverändertes Cyclohexanon zurückerhalten und daneben durch Kondensation entstandenes 2-Cyclohexyliden-cyclohexanon sowie etwas harziger Rückstand. Ein eventuell durch C-C-Insertion gebildetes definiertes Produkt konnte nicht gefunden werden.

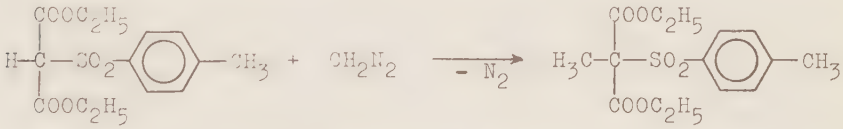
In einem anderen Ansatz wurde Cyclohexanon in Äther in Gegenwart von Bortrifluorid und Kupfer(I)-chlorid in einem Autoklaven bei 115 at und Normaltemperatur mit Kohlenmonoxid geschüttelt. Es wurde praktisch kein Kohlenmonoxid aufgenommen, und nach der Aufarbeitung ergab die Destillation des Gemisches wieder nur Cyclohexanon und 2-Cyclohexyliden-cyclohexanon.

Die negativen Ergebnisse dieser Versuche könnten dadurch erklärt werden, dass die Polarität des Kohlenmonoxid-Moleküls nicht zum nucleophilen Angriff auf die aufpolarisierte Carbonylgruppe eines Ketons ausreicht. Möglicherweise wurden auch die geeigneten Reaktionsbedingungen noch nicht gefunden. In der Variation der Reaktionsbedingungen sind die Möglichkeiten jedoch etwas eingeschränkt, da sowohl Erhöhung der Reaktionstemperatur oder Konzentration als auch Erhöhung des Druckes oder Zugabe von mehr Lewissäure die Selbstkondensation des

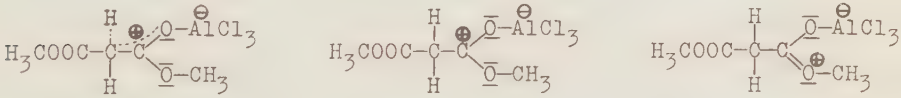
Cyclohexanons begünstigen. Eine gewisse Chance könnte vielleicht noch in der Verwendung von Metallcarbonylen als Überträger des Kohlenmonoxids liegen. Die Arbeiten an diesem Thema wurden nicht weiter fortgesetzt.

2. Versuche zur C-Methylierung von Malonsäure-dimethylester und Phenylnitromethan mit Diazomethan

Malonsäure-diäthylester reagiert nicht nachweisbar mit ätherischer Diazomethan-Lösung. Wird jedoch die CH-Bindung der Methylengruppe durch Einführung einer 4-Methyl-phenylsulfon-Gruppe über das normale Maß hinaus aktiviert, so erfolgt mit Diazomethan eine C-H-Insertion unter Bildung von (4-Methyl-phenylsulfon)-methylmalonsäure-diäthylester [63]:



Die Aktivierung der CH-Bindung durch die 4-Methyl-phenylsulfon-Gruppe bedeutet eine Erhöhung der CH-Acidität durch den starken -I-Effekt dieser Gruppe, also die Erleichterung der Abspaltung eines Protons. Es interessierte die Frage, ob unter Verwendung von Aluminiumchlorid als Katalysator eine zumindest schwache Umkehrung dieser Polarisation in Richtung auf die Bildung eines C(δ+) erreicht werden kann und auf diese Weise mit Diazomethan eine C-Methylierung des unsubstituierten Malonsäureesters möglich ist. Gegen diese Möglichkeit spricht jedoch, dass bei Anlagerung von Aluminiumchlorid an die Estergruppierung die für die gewünschte Reaktion erforderliche Grenzstruktur a viel weniger Gewicht haben wird als die Oxonium-Struktur c:



a b c

In einem 20-mMol-Ansatz wurde Malonsäure-dimethylester mit der doppelten molaren Menge ätherischer Diazomethan-Lösung in Gegenwart von Aluminiumchlorid umgesetzt. Nach der wie bei den Homologisierungen durchgeführten Reaktion und Aufarbeitung wurde das Reaktionsprodukt durch seinen Siedepunkt und durch Vergleich seiner gaschromatographischen Retentionszeit mit dem Ausgangsmaterial als reiner Malonsäure-dimethylester identifiziert. Es hatte also keine C-H-Insertion stattgefunden.

Eine Hydrid-Abstraktion von der Methylengruppe des Malonsäure-dimethylesters könnte unter Umständen mit Hilfe des Triphenylmethyl-Kations möglich sein. Es würde hierbei das Dimethoxycarbonyl-carbenium-Ion gebildet werden, das dann mit dem Carbeniat-Kohlenstoffatom des Diazomethans reagieren könnte:

In einem ersten Versuch wurde Malonsäure-dimethylester ohne Lösungsmittel mit Triphenylcarbenium-perchlorat versetzt und diese Suspension bei 0° einige Zeit gerührt. Bei der anschließenden Zugabe von ätherischem Diazomethan trat Gasentwicklung ein, und es zeigte sich die Bildung einer Polymethylen-ähnlichen Substanz in geringerer Menge. Die in üblicher Weise durchgeführte Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ergab nur unveränderten Malonsäure-dimethylester.

Da es möglich war, dass bei diesem Ansatz die Reaktionsbedingungen nicht scharf genug waren, um eine Hydrid-Abstraktion zu erreichen, wurde versucht [64], Triphenylmethyl-perchlorat mit Malonsäure-dimethylester in siedendem Benzol umzusetzen und das eventuell gebildete Dimethoxycarbonyl-carbenium-perchlorat zu isolieren. Dieser Versuch hatte jedoch keinen Erfolg. Offenbar ist die CH-Acidität des Malonsäureesters zu groß, um unter den angewendeten Bedingungen die Bildung eines Carbeniumions zuzulassen.

Ein ähnliches Problem liegt bei dem ebenfalls CH-aciden Phenylnitromethan vor. In Abwesenheit von Katalysatoren reagiert diese Verbindung mit ätherischer Diazomethan-Lösung unter Bildung von Phenylmethan-nitronsäure-methylester [65]:

Es wurde versucht, durch Zusatz von Aluminiumchlorid einen andersartigen Verlauf der Reaktion, eventuell eine C-Methylierung zu erreichen. Der in üblicher Weise durchgeführte Ansatz ergab jedoch nach der Aufarbeitung als einziges Produkt unverändertes Phenylnitromethan. Schon während der langsam durchgeführten Reaktion war das fast völlige Fehlen einer Gasentwicklung aufgefallen. Eine Erklärung hierfür könnte darin gesehen werden, dass ein Sauerstoffatom der Nitrogruppe das Aluminiumchlorid bindet, in ähnlicher Weise wie es bei einer Carbonylgruppe der Fall ist, und auf diese Weise für die direkte Reaktion mit dem Diazomethan desaktiviert.

D. Zusammenfassung

Im ersten Abschnitt wurde anhand von zwei Beispielen gezeigt, dass sich die Aluminiumchlorid-katalysierte Homologisierungsreaktion von Carbonylverbindungen mit Diazomethan bei vorsichtigem Arbeiten auch auf α,β-ungesättigte Aldehyde wie Crotonaldehyd und Zimtaldehyd anwenden lässt, wobei die entsprechenden Methylketone entstehen. Die Reaktion verläuft also unter Erhaltung der Konjugation zwischen Carbonylgruppe und olefinischer Doppelbindung und ist somit nicht der Homologisierung α,β-ungesättigter Ketone analog. Mit Acrolein kann die Reaktion nicht durchgeführt werden.

Im zweiten Abschnitt wurde der Einfluss α-ständiger Alkylsubstituenten auf die Homologisierung cycloaliphatischer Ketone mit Diazomethan untersucht. Es zeigte sich, dass bei der Aluminiumchlorid-katalysierten Reaktion die Einschiebung der Methylengruppe des Diazomethans vorzugsweise an der unsubstituierten Seite der Ketogruppe erfolgt, wobei die Ausbeuten mit der sterischen Hinderung durch die α-Alkyl-substituenten abnehmen. Eine sterische Beeinflussung der Richtung des Reaktionsablaufes lässt sich nicht annehmen. Im Zusammenhang mit diesen Arbeiten wurde an zwei Beispielen gezeigt, dass sich bei symmetrischen cyclischen Ketonen die Homologisierung mit höheren Diazoalkanen zu einer präparativ brauchbaren Synthesemethode für cyclische, α-alkylsubstituierte Ketone ausbauen lässt, da in diesen Fällen keine Isomeren entstehen und die Trennung der Reaktionsprodukte keine großen Schwierigkeiten bereitet.

Im dritten Abschnitt wurde am Beispiel des Norcamphers die Homologisierung bicyclischer Ketone mit Diazomethan untersucht. Es wurde festgestellt, dass das gespannte Ringsystem des Norcamphers der Reaktion mit Diazomethan erheblichen Widerstand entgegensetzt und dass die entsprechenden homologen Ketone in sehr unterschiedlicher Weise mit Diazomethan weiterreagieren. Die Methode der Aluminiumchlorid-katalysierten Homologisierung

zeigt also in der bicyclischen Reihe eine selektive Anwendbarkeit. Campher geht infolge sterischer Hinderung durch die Methylgruppen in 7-Stellung die Reaktion überhaupt nicht ein.

Im vierten Abschnitt wurde als α,β-benzokondensiertes cyclisches Keton Indanon-(1) untersucht. Bei seiner "in situ"-Reaktion mit Diazomethan bildet sich primär hauptsächlich Tetralon-(2), das jedoch schnell zu undefinierten Produkten kondensiert. Bei der Aluminiumchlorid-katalysierten Reaktion entsteht als Hauptprodukt dagegen Tetralon-(1) neben wenig Tetralon-(2).

Im fünften Abschnitt wurde die Anwendbarkeit der Aluminiumchlorid-katalysierten Homologisierung auf Ketone mit dem Grundgerüst von Sauerstoff-Heterocyclen untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass sich solche Ketone bei vorsichtigem Arbeiten in der üblichen Weise homologisieren lassen. Die Methode bietet hier jedoch keine präparativen Vorteile gegenüber dem bessere Ausbeuten liefernden Methanol-katalysierten Verfahren.

Im Anhang wurden im ersten Teil Versuche unternommen, die bisher mit Diazoalkanen durchgeführten Lewissäuren-katalysierten Reaktionen auf Kohlenmonoxid zu übertragen. Die Nucleophilie des Diazomethans als wesentlicher Grund für seine Reaktivität und die Tatsache, dass es schon gelungen ist, die ebenfalls nucleophilen Isocyanide unter Lewissäuren-Katalyse mit Ketonen in Reaktion zu bringen, ließ analoge Reaktionen auch mit dem isoelektronischen Kohlenmonoxid möglich erscheinen. Die unter verschiedenen Bedingungen unter Lewissäuren-Katalyse und in Gegenwart von Kupfer(I)-chlorid durchgeführten Versuche mit Cyclohexanon blieben jedoch, vermutlich wegen der zu geringen Polarität des Kohlenmonoxids, ohne Erfolg.

Im zweiten Teil des Anhangs wurde versucht, in Gegenwart von Aluminiumchlorid eine C-Methylierung von Malonsäure-dimethylester und Phenylnitromethan mit Diazomethan zu erreichen. Diese Versuche sowie ein weiterer Versuch, Malonsäure-dimethylester mit Triphenylcarbenium-perchlorat einer Hydrid-Abstraktion zu unterwerfen und dann mit Diazomethan zu C-methylieren, blieben jedoch ohne Erfolg.

E. Experimenteller Teil

Allgemeines

Der für die Bereitung des Diazomethans benötigte N-Nitroso-N-methyl-harnstoff wurde nach der Methode von F.ARNDT, L.LOEWE und S.AVAN [66] aus Harnstoff, Methylamin-hydrochlorid, Natriumnitrit und Schwefelsäure hergestellt. Die Reaktionslösung aus Methylharnstoff und Natriumnitrit wurde vor der Umsetzung mit Schwefelsäure filtriert und das fertige Produkt gründlich mit kaltem Wasser ausgewaschen; auf diese Weise erübrigte sich ein Umkristallisieren der Nitrosoverbindung vor der Weiterverarbeitung. Die Ausbeuten betrugen bis zu 75 % der Theorie.

Der für die Bereitung des Diazoäthans benötigte N-Nitroso-N-äthyl-harnstoff wurde auf analoge Weise unter Verwendung von Äthylamin-hydrochlorid hergestellt. Die Ausbeuten erreichten ebenfalls 75 % der Theorie.

Der für die Bereitung des 1-Diazo-2-methyl-propans (Diazoisobutan) benötigte N-Nitroso-N-isobutyl-harnstoff wurde in einer nach eigenen Erfahrungen abgeänderten Arbeitsweise durch Nitrosierung von Isobutylharnstoff in Essigsäure hergestellt.

Isobutylharnstoff: 116 g (1,6 Mol) Isobutylamin werden mit 200 ml Wasser verdünnt und langsam unter Kühlung mit ~ 160 ml konz. Salzsäure versetzt. Dann gibt man 300 g Harnstoff zu und kocht die Lösung 4 Stdn. unter schwachem Rückfluss. Anschließend gießt man die Lösung auf ~ 50 g festes Ammoniumchlorid und lässt sie über Nacht stehen. Der auskristallisierte Isobutylharnstoff wird abgesaugt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und auf einem Tonteller getrocknet; Ausbeute: 70 - 75 % der Theorie. Eine aus Wasser einmal umkristallisierte Probe zeigte F: 136 - 137° (beschrieben [67] F: 140,5 - 141,5°); weiche, farblose Nadeln.

N-Nitroso-N-isobutyl-harnstoff [68]: Man löst 116 g (1 Mol) Isobutylharnstoff in einer Mischung von 300 ml Eisessig und 50 ml Wasser und tropft unter Rühren hierzu eine Lösung von

100 g Natriumnitrit in 300 ml Wasser. Anschließend verdünnt man mit 600 ml Wasser, saugt ab, wäscht das kristalline, hellgelbe Produkt mit Wasser aus und trocknet es auf Tontellern; Ausbeute: 105 g (72 % d.Th.).

Analyse:	% C	% H	% N
ber.	41,37	7,64	28,95
gef.	41,20	7,93	26,52

Das für die Umsetzungen benötigte Diazomethan wurde nach der Arbeitsvorschrift in GATTERMANN's Praktikumsbuch [69] durch Zersetzung von N-Nitroso-N-methyl-harnstoff in Äther mit unterschichteter Kalilauge (2 + 3) bei 0° hergestellt und über festem Kaliumhydroxid getrocknet. Zur Gehaltsbestimmung wurden jeweils 10 ml der Lösung mit 10 mMol ätherischer Benzoesäure umgesetzt und die überschüssige Benzoesäure mit Natronlauge zurücktitriert [70]. Die Konzentrationen der erhaltenen Diazomethan-Lösungen lagen bei 0,5 - 0,8 m.

Ätherische Diazoäthan-Lösungen wurden analog der nachfolgend für die Herstellung von 1-Diazo-2-methyl-propan angegebenen Arbeitsvorschrift bereitet.

1-Diazo-2-methyl-propan (Diazoisobutan) [68]: In einen 1-l-Zweihalskolben, der mit Rührer versehen ist und mit Methanol/Trockeneis auf - 15 bis - 12° gekühlt wird, gibt man 120 ml 40 %ige Kalilauge und 450 ml reinen Äther. Unter gutem Rühren an der Phasengrenze trägt man innerhalb ~ 90 Min. in kleinen Anteilen insgesamt 57 g N-Nitroso-N-isobutyl-harnstoff ein. Nach Beendigung des Eintragens rührt man noch mindestens 90 Min. bei der gleichen Temperatur weiter, gießt dann in einen vorgekühlten Scheidetrichter, lässt die wässrige Schicht ab und gießt die Ätherschicht rasch durch ein Wattefilter in ein auf - 40 bis - 30° gekühltes Gefäß. Man gibt zum Trocknen Kaliumhydroxid-Pillen hinzu, verschließt mit einem Kaliumhydroxid-Trockenrohr und schüttelt von Zeit zu Zeit. Nach 1 - 2 Stdn. Aufbewahrung bei ~ - 30° wird der Diazoalkan-Gehalt in üblicher Weise [70] bestimmt (er beträgt bis zu 0,65 Mol/l) und die Lösung dann sofort weiterverarbeitet.

Die einzelnen Ansätze zur Homologisierung wurden in einem Dreihalskolben mit KPG-Rührer und zwei aufgesetzten Tropftrichtern durchgeführt. Aus dem einen Tropftrichter wurde die Diazoalkan-Lösung (im allgemeinen ziemlich schnell) zugetropft und aus dem anderen je nach Maßgabe der Stickstoff-Entwicklung und Entfärbung eine filtrierte ätherische Lösung von Aluminiumchlorid. In einigen Fällen (z.B. bei Carvomenthon und Menthon) wurde statt der ätherischen Lösung auch festes Aluminiumchlorid zugegeben; dies ist jedoch weniger vorteilhaft und bei der Umsetzung empfindlicher Ketone und Aldehyde ganz zu vermeiden, da an der Oberfläche der Aluminiumchlorid-Stücke zu leicht (oft sichtbare) Kondensationen eintreten. Wenn nicht anders vermerkt, wurden die Reaktionen unter Kühlung mit einem Eisbad durchgeführt. Ein Anzeichen für die stattfindende Umsetzung ist die kontinuierliche Gasentwicklung (Stickstoff). Hört diese auf, so ist im allgemeinen der Katalysator, z.B. infolge anwesender Spuren Wasser, unwirksam geworden, und es muss neues Aluminiumchlorid zugegeben werden. Eine Entfärbung der Ansätze lässt sich nicht in allen Fällen erreichen, da auch manche der durch Kondensation entstehenden Nebenprodukte eine gelbe bis braune Färbung aufweisen. Nach Beendigung der Umsetzung wurde zur Zersetzung überschüssigen Diazoalkans 30 - 50 ml verdünnte Salzsäure zugegeben und bis zum Klarwerden der wässrigen Phase weitergerührt. Die Ätherphase wurde im Scheidetrichter abgetrennt und zur Reinigung zweimal mit verdünnter Natriumcarbonat-Lösung und viermal mit halbgesättigter Natriumchlorid-Lösung ausgeschüttelt. Das Trocknen der ätherischen Phase wurde über Natriumsulfat vorgenommen, der Äther bei Normaldruck über eine gut wirksame Füllkörper-Kolonne abdestilliert und der Rückstand im Wasserstrahlvakuum ohne Fraktionierung über eine Vigreux-Kolonne destilliert. In einigen Fällen ließ sich diese Destillation infolge starken Schäumens nicht durchführen, so z.B. beim Carvomenthon und beim Menthon; hier wurde der Rückstand zunächst einer Wasserdampfdestillation unterworfen, das übergegangene Produkt mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung wieder über Natriumsulfat getrocknet, der Äther über eine Füllkörper-Kolonne

abdestilliert und der Rückstand im Wasserstrahlvakuum ohne Fraktionierung destilliert. Das Destillat wurde analytisch gaschromatographisch untersucht, wobei im allgemeinen 2 - 4 m lange Kolonnen mit Chromosorb als Trägermaterial und zähem Siliconfett oder Apiezon als stationärer Phase verwendet wurden. Das Abschätzen der Ausbeuten erfolgte durch Ausschneiden und Auswiegen der Flächen unter den einzelnen Peaks und Umrechnen auf die Menge des erhaltenen Destillates. Diese Methode ist gerechtfertigt, da sich die homologen Ketone nicht wesentlich in ihrer Wärmeleitfähigkeit voneinander unterscheiden und bei Verwendung eines Wärmeleitfähigkeits-Detektors die Flächen unter den Peaks ziemlich genau den Anteilen der einzelnen Fraktionen am Gemisch entsprechen [23]. Die präparativen gaschromatographischen Trennungen wurden an einem F•M-Prepmaster-775 an analogen breiteren Kolonnen vorgenommen.

I. Umsetzung α,β-ungesättigter Aldehyde mit Diazomethan unter Katalyse durch Aluminiumchlorid

1. Umsetzung von Acrolein mit Diazomethan

11,2 g (0,2 Mol) frisch destilliertes Acrolein wurden mit 200 ml absol. Äther verdünnt und unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluss bei - 20 bis - 30° allmählich mit 400 ml 0,65 m ätherischer Diazomethan-Lösung versetzt. Während der Zugabe der Diazomethan-Lösung wurde nach und nach eine filtrierte Lösung von 1,5 g Aluminiumchlorid in 25 ml Äther zugetropft. Es Es konnte Gasentwicklung, Entfärbung und Bildung mäßiger Mengen eines hellen Niederschlages beobachtet werden. Nach der Zugabe des Diazomethans wurde das Gemisch sofort unter weiterem Rühren innerhalb weniger Minuten mit 200 ml einer 2n Natriumcarbonat-Lösung versetzt. Die Ätherphase wurde abgetrennt, der Äther bei Normaldruck über eine 25 cm lange Kolonne mit Metallwendeln abdestilliert und der Rückstand (~ 1 g bräunlich-gelbe Flüssigkeit) im Vakuum destilliert. Bei ~ Kp_{10}: 97 - 100° gingen einige Tropfen einer gelblichen Flüssigkeit über, die sehr bald jedoch dunkler und zähflüssiger wurde.

2. Umsetzung von Crotonaldehyd mit Diazomethan

9,5 g (0,136 Mol) frisch destillierter Crotonaldehyd wurde mit 200 ml absol. Äther verdünnt und unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluss bei - 20 bis - 30° innerhalb von 10 Minuten mit 340 ml 0,6 m ätherischer Diazomethan-Lösung versetzt. Während der Zugabe der Diazomethan-Lösung wurde nach und nach eine filtrierte Lösung von 3 g Aluminiumchlorid in 50 ml Äther zugetropft. Es trat lebhafte Gasentwicklung und Entfärbung ein. Nach Beendigung der Zugabe wurde das Gemisch mit ~ 60 ml verdünnter Salzsäure versetzt und bis zum Klarwerden weitergerührt. Die Ätherphase wurde abgetrennt, zweimal mit Natriumcarbonat-Lösung und viermal mit Natriumchlorid-Lösung ausgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wurde bei Normaldruck über eine Füllkörper-Kolonne abdestilliert und der Rückstand ohne Fraktionierung im Wasserstrahlvakuum destilliert; Ausbeute: 6,8 g.

Ein zweiter Ansatz mit 14,02 g (0,2 Mol) Crotonaldehyd in 200 ml Äther, 1,5 g Aluminiumchlorid in 25 ml Äther und 400 ml 0,6 m ätherischer Diazomethan-Lösung unter gleichen Bedingungen 9,4 g Destillat. Die Destillate wurden vereinigt und an einer präparativen Siliconsäule gaschromatographisch aufgetrennt. Die erhaltenen 4,8 g an 1. Homologisierungsprodukt wurden zur weiteren Reinigung über eine kurze Vigreux-Kolonne destilliert; Ausbeute: 3,2 g (11 % d.Th. für C_5H_8O als 1. Homologisierungsprodukt); Kp_{10}: ~ 35°.

Analyse:	% C	% H
berechnet für C_5H_8O:	71,39	9,59
gefunden :	70,91	9,52

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: rote Kristalle, F: 155 - 156°, aus Äthanol. In der Literatur wird für das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon von 4-Oxo-penten-(2), dem methylhomologen Keton zu Crotonaldehyd angegeben [71] F: 156 - 157°, während für das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon des homologen Aldehyds, Penten-(3)-al, F: 85° angegeben wird [72]. Bei dem erhaltenen 1. Homologisierungsprodukt handelt es sich also um 4-Oxo-penten-(2).

3. Umsetzung von Zimtaldehyd mit Diazomethan

13,2 g (0,1 Mol) frisch destillierter Zimtaldehyd wurden mit 100 ml absol. Äther verdünnt und unter Rühren bei etwa - 20° langsam mit 250 ml 0,6 m ätherischer Diazomethan-Lösung versetzt. Während der Zugabe der Diazomethan-Lösung wurde nach und nach eine filtrierte Lösung von 0,8 g Aluminiumchlorid in 12 ml Äther zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe des Diazomethans wurde das Reaktionsgemisch unter weiterem Rühren ohne Kühlung mit 30 ml verdünnter Salzsäure versetzt. Die Ätherphase wurde abgetrennt, zweimal mit Natriumcarbonat-Lösung und viermal mit Natriumchlorid-Lösung ausgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wurde bei Normaldruck über eine Füllkörper-Kolonne abdestilliert und der Rückstand ohne Fraktionierung im Wasserstrahlvakuum destilliert; 7,4 g Destillat. Das Destillat wurde an einer präparativen Silicon-Kolonne gaschromatographisch getrennt, wobei 1 g (6,5 % d.Th.) an 1. Homologisierungsprodukt als farblose, teilweise feste Substanz isoliert werden konnte. Nach Abpressen auf Ton zeigte die Substanz F: 40° und schien somit 3-Oxo-1-phenyl-buten (Benzylidenaceton) zu sein, für welches F: 41 - 42° angegeben wird [73], während der hiermit isomere Aldehyd [4-Phenyl-buten-(3)-al] bei Raumtemperatur flüssig ist [74]. Einen weiteren Beweis für das Vorliegen von 3-Oxo-1-phenyl-buten lieferte das Semicarbazon, für das F: 183 - 185° gefunden wurde [Lit. [75]: 187°], während das Semicarbazon des entsprechenden Aldehyds F: 212 - 214° hat [74].

Analyse des Semicarbazons:	% C	% H	% N
ber. für $C_{11}H_{13}N_3O$:	65,00	6,45	20,68
gefunden:	65,10	6,46	20,98

Das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon bildete rote Kristalle und zeigte nach mehrfachem Umkristallisieren aus Äthanol F: 218 - 220° [Lit. [76]: 223°]; für das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon des entsprechenden Aldehyds wird F: 237° (unter Zersetzung) angegeben [77].

II. Umsetzung α-alkylsubstituierter cyclischer Ketone mit Diazomethan unter Aluminiumchlorid-Katalyse sowie einige ergänzende Versuche

1. Umsetzung von 2-Methyl-cyclohexanon mit Diazomethan

11,2 g (0,1 Mol) 2-Methyl-cyclohexanon wurden mit 80 ml absol. Äther verdünnt und unter Rühren und Eiskühlung langsam mit der 2,0-fachen molaren Menge ätherischer Diazomethan-Lösung (0,75 m) versetzt. Während der Zugabe der Diazomethan-Lösung wurde in kleinen Anteilen insgesamt 1 g festes Aluminiumchlorig zugegeben. Die Reaktion verlief unter Gasentwicklung und Entfärbung. Die Aufarbeitung erfolgte durch Versetzen mit verdünnter Salzsäure, Abtrennen der Ätherphase, Ausschütteln dieser Phase mit Natriumcarbonat- und Natriumchlorid-Lösung, Abdampfen des Äthers, Wasserdampfdestillation des Rückstandes bis zu 1,5 l Destillat, Ätherextraktion des Destillates, Trocknen der Ätherphase über Natriumsulfat, Abdestillieren des Äthers bei Normaldruck über eine Füllkörper-Kolonne und Vakuumdestillation des Rückstandes ohne Fraktionierung; 9,2 g Destillat. Die Ausbeuteabschätzung aufgrund eines analytischen Gaschromatogramms an einer Silicon-Kolonne ergab:

nicht umgesetztes Keton	2 %
1. Homologisierungsprodukt	26 % der Theorie
2. Homologisierungsprodukt	17 %
3. Homologisierungsprodukt	9 %

Das 1. Homologisierungsprodukt wurde präparativ gaschromatographisch isoliert und anschließend noch im Wasserstrahlvakuum über eine Vigreux-Kolonne destilliert; Kp_{11}: 65 - 67°.

Analyse:	% C	% H
ber. auf $C_8H_{14}O$:	76,14	11,18
gefunden:	75,71	11,29

Das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon bildete gelbe Nadeln und zeigte nach mehrfachem Umkristallisieren aus Äthanol F: 120,5° - 121,5°; da für das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon von 2-Methyl-cycloheptanon F: 121 - 122° angegeben wird [17], das entspre-

chende Derivat des 3-Methyl-cycloheptanons als rotorange Kristalle mit F: 130,5 - 131° beschrieben ist [78], handelt es sich bei dem 1. Homologisierungsprodukt um 2-Methyl-cycloheptanon.

2. Umsetzung von 2-Äthyl-cyclohexanon mit Diazomethan

6,3 g (50 mMol) 2-Äthyl-cyclohexanon wurden mit 100 ml absol. Äther verdünnt und bei 0° unter Rühren langsam mit 180 ml 0,5 m ätherischer Diazomethan-Lösung (90 mMol) versetzt. Während der Zugabe des Diazomethans wurden nach und nach einige ml einer Lösung von 2 g Aluminiumchlorid in 20 ml Äther zugetropft. Die Reaktion verlief unter Stickstoff-Entwicklung und Entfärbung. Anschließend wurde unter Rühren mit 30 ml halbkonzentrierter Salzsäure versetzt, die Ätherphase abgetrennt, zweimal mit Natriumcarbonat-Lösung und viermal mit Natriumchlorid-Lösung ausgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wurde bei Normaldruck über eine Füllkörper-Kolonne abdestilliert und der Rückstand ohne Fraktionierung im Wasserstrahlvakuum destilliert; 5,5 g Destillat. Die Ausbeuteabschätzung aufgrund eines analytischen Gaschromatogramms ergab 20 % der Theorie an 1. Homologisierungsprodukt. Aus einer kleinen Probe wurde eine geringe Menge dieses 1. Homologisierungsproduktes präparativ gaschromatographisch isoliert; Massenspektrum: m/e für M^+: 140, also übereinstimmend mit der Masse für Äthyl-cycloheptanon. Die Fragmentierungsanalyse (s. Seite 16 - 19) gestattete die Zuordnung der Struktur von 2-Äthyl-cycloheptanon. Diese Strukturzuordnung wurde erhärtet durch das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon, das nach mehrfachem Umkristallisieren aus Äthanol F: 114 - 115° zeigte. Für das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon des 2-Äthyl-cycloheptanons wird F: 117 - 118° angegeben [79] und für das des 3-Äthyl-cycloheptanons F: 95 - 96° [78].

3. Umsetzung von 2-Isopropyl-cyclohexanon mit Diazomethan

14,2 g (0,1 Mol) 2-Isopropyl-cyclohexanon wurden mit 50 ml absol. Äther verdünnt und unter Rühren bei 0° langsam mit der 1,8-fachen molaren Menge ätherischer Diazomethan-Lösung versetzt. Zu Anfang und während der Umsetzung wurden in kleinen Anteilen insgesamt 2,5 g festes Aluminiumchlorid zugegeben.

Die Aufarbeitung erfolgte wie beim 2-Methyl-cyclohexanon. Es wurden 11,8 g Destillat erhalten. Die Ausbeuteabschätzung aufgrund des analytischen Gaschromatogramms ergab 17 % der Theorie an 1. Homologisierungsprodukt neben 13 % an unverändertem Ausgangsstoff. Aus einer kleinen Probe wurde eine sehr geringe Menge an 1. Homologisierungsprodukt präparativ gaschromatographisch isoliert. Das Massenspektrum zeigte die für Isopropyl-cycloheptanon erforderliche Masse M^+ = 154. Die Struktur wurde mit Hilfe der massenspektroskopischen Fragmentierungsanalyse als 2-Isopropyl-cycloheptanon zugeordnet (s. Seite 16 - 19).

4. Umsetzung von 2-tert.-Butyl-cyclohexanon mit Diazomethan

7,7 g (50 mMol) 2-tert.-Butyl-cyclohexanon wurden in 100 ml absol. Äther gelöst und bei 0° unter Rühren langsam mit 220 ml 0,5 m ätherischer Diazomethan-Lösung (110 mMol) versetzt. Während der Zugabe des Diazomethans wurden nach und nach einige ml einer filtrierten Lösung von 2 g Aluminiumchlorid in 20 ml absol. Äther zugetropft. Die Umsetzung verlief unter Gasentwicklung und Entfärbung. Die Aufarbeitung erfolgte wie beim 2-Äthyl-cyclohexanon. Es wurden 6,8 g Destillat erhalten. Eine Ausbeuteabschätzung anhand eines analytischen Gaschromatogramms ergab 14 % der Theorie an 1. Homologisierungsprodukt neben 40 % an unverändertem Ausgangsstoff. Aus einer Probe wurde eine geringe Menge an 1. Homologisierungsprodukt präparativ gaschromatographisch isoliert. Das Massenspektrum zeigte die für tert.-Butyl-cycloheptanon erforderliche Masse 168. Die massenspektroskopische Fragmentierungsanalyse (s. Seite 16 - 20) ordnete der Substanz die Struktur von 2-tert.-Butyl-cycloheptanon zu; für diese Struktur sprach auch das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon mit F: 130° (aus Äthanol), für das in der Literatur [80] f: 132,5° angegeben wird.

5. Umsetzung von Carvomenthon mit Diazomethan

Nach einigen Vorversuchen in kleineren Ansätzen mit wechselnden Mengen Diazomethan wurden 77,1 g (0,5 Mol) Carvomenthon mit 100 ml absol. Äther verdünnt. Hierzu wurden einige Spatelspitzen voll Aluminiumchlorid gegeben und dann bei 0° unter

Rühren mit der langsamen Zugabe der 2,0-fachen molaren Menge an ätherischer Diazomethan-Lösung (0,75 m) begonnen. Während dieser Zugabe wurden in kleinen Anteilen insgesamt 6 g Aluminiumchlorid zugegeben und zwar jeweils so, dass die Reaktion an der Gasentwicklung gut erkennbar blieb. Die Umsetzung verlief bis zum Schluss in normaler Weise. Die Aufarbeitung erfolgte durch Zugabe von verdünnter Salzsäure, Abtrennen der Ätherphase, Ausschütteln dieser Phase mit Natriumcarbonat-Lösung und Natriumchlorid-Lösung, Abdestillieren des Äthers bei Normaldruck über eine Füllkörper-Kolonne, Wasserdampfdestillation des Rückstandes bis zu 5 l Destillat, Ausäthern des Destillates, Trocknen der Ätherphase über Natriumsulfat, Abdestillieren des Äthers über eine Füllkörper-Kolonne bei Normaldruck. Der Rückstand wurde durch eine mehrere Tage beanspruchende Feindestillation an einer Ringspaltsäule (STAGE) getrennt. Die bei 12 Torr zwischen 100 und 113° übergegangenen Fraktionen erwiesen sich bei der gaschromatographischen Prüfung als einigermaßen reines 1. Homologisierungsprodukt. Sie wurden vereinigt und im Wasserstrahlvakuum noch dreimal über eine 20 cm lange Vigreux-Kolonne destilliert; Ausbeute: 7,6 g Destillat; Kp_{10}: 98 - 102°. Das Präparat war gaschromatographisch rein.

Analyse:	% C	% H
ber. für $C_{11}H_{20}O$:	78,51	11,98
gefunden:	78,42	11,89

Das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon bildete gelbe Nadeln, die nach mehrfachem Umkristallisieren aus Äthanol F: 119,5 - 120,5° zeigten [Lit. [81] F: 115,5 - 116°].

6. Umsetzung von Menthon mit Diazomethan

Nach einigen kleineren Vorversuchen mit wechselnden Mengen Diazomethan wurden 92,4 g (0,6 Mol) Menthon mit 225 ml absol. Äther verdünnt, mit etwas Aluminiumchlorid und dann unter Rühren bei 0° mit der 2,0-fachen molaren Menge ätherischer Diazomethan-Lösung (0,76 m) langsam versetzt. Während der Zugabe des Diazomethans wurden in kleinen Anteilen insgesamt 7 g Aluminiumchlorid so zugegeben, dass die Reaktion sichtbar unter Gas-

entwicklung verlief. Die Aufarbeitung erfolgte wie beim Ansatz mit Carvomenthon. Das erhaltene Gemisch wurde durch eine Feindestillation an einer Ringspaltsäule (STAGE) fraktioniert, wobei 15 g gaschromatographisch reines 1. Homologisierungsprodukt erhalten wurden; Kp_{20}: 111 - 114°.

Analyse:	% C	% H
ber. für $C_{11}H_{20}O$:	78,51	11,98
gefunden:	78,21	11,89

Das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon bildete gelbe Nadeln, die nach mehrfachem Umkristallisieren aus Äthanol F: 108 - 108,5° zeigten.

7. Umsetzung von 4-Isopropyl-cyclohexanon mit Diazoäthan

28,1 g (0,2 Mol) 4-Isopropyl-cyclohexanon wurden mit 80 ml absol. Äther verdünnt und diese Lösung auf 0° gekühlt. Nach Zugabe einer geringen Menge festen Aluminiumchlorids wurde dazu die 1,85-fache molare Menge einer etwa - 30° kalten ätherischen Diazoäthan-Lösung langsam zufließen gelassen. Während der Umsetzung wurden insgesamt 3 g Aluminiumchlorid in kleinen Anteilen zugegeben, sodass die Reaktion unter ständiger Gasentwicklung und Entfärbung verlief. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei der Umsetzung von Carvomenthon mit Diazomethan. Das nach der Entfernung des Äthers erhaltene Gemisch wurde im Wasserstrahlvakuum dreimal fraktionierend über eine 20 cm lange Vigreux-Kolonne destilliert. Die Fraktion mit Kp_{10}: 101 - 104° war das 1. Homologisierungsprodukt, das sich bei gaschromatographischer Prüfung als genügend rein erwies; Ausbeute: 15,2 g (45 % d.Th.).

Das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon des 1. Homologisierungsproduktes bildete gelbe Nadeln, die nach mehrfachem Umkristallisieren aus Äthanol F: 121° zeigten. Durch die Identität dieses Derivates mit dem aus der Homologisierung von Carvomenthon mit Diazomethan erhaltenen sowie durch die Übereinstimmung der betreffenden beiden 1. Homologisierungsprodukte in Siedepunkt und IR-Spektrum ergab sich der Beweis, dass sowohl aus Carvomenthon mit Diazomethan als auch aus 4-Isopropyl-cyclohexanon

mit Diazoäthan als 1. Homologisierungsprodukt 2-Oxo-1-methyl-5-isopropyl-cycloheptan gebildet wird.

8. Umsetzung von 4-Methyl-cyclohexanon mit 1-Diazo-2-methyl-propan

11,2 g (0,1 Mol) 4-Methyl-cyclohexanon wurden mit 100 ml absol. Äther verdünnt und diese Lösung auf 0° gekühlt. Nach Zugabe einer geringen Menge festen Aluminiumchlorids wurde dazu die 2,0-fache molare Menge einer - 30° kalten ätherischen Lösung von 1-Diazo-2-methyl-propan unter Rühren langsam zulaufen gelassen. Während dieses Zulaufens wurde in kleinen Anteilen insgesamt 1 g Aluminiumchlorid zugegeben, sodass die Reaktion unter Gasentwicklung in Gang blieb. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei der Umsetzung von Carvomenthon mit Diazomethan. Das nach Entfernung des Äthers erhaltene Gemisch wurde durch dreimalige Destillation über eine 20 cm lange Vigreux-Kolonne im Wasserstrahlvakuum fraktioniert, wobei 7,0 g (42 % d.Th.) gaschromatographisch genügend reines 1. Homologisierungsprodukt erhalten wurden; Kp_{10}: 97 - 101°.

Das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon des 1. Homologisierungsproduktes bildete gelbe Nadeln, die nach mehrfachem Umkristallisieren aus Äthanol F: 108,5° zeigten. Durch die Identität dieses Derivates mit dem aus der Homologisierung von Menthon mit Diazomethan erhaltenen sowie durch die Übereinstimmung der betreffenden beiden 1. Homologisierungsprodukte in Siedepunkt und IR-Spektrum ergab sich der Beweis, dass sowohl aus Menthon mit Diazomethan als auch aus 4-Methyl-cyclohexanon mit 1-Diazo-2-methyl-propan als 1. Homologisierungsprodukt 4-Oxo-1-methyl-5-isopropyl-cycloheptan gebildet wird.

9. Umsetzung von 2-Methyl-cyclopentanon mit 1-Diazo-2-methyl-propan

2,5 g (25 mMol) 2-Methyl-cyclopentanon wurden mit 50 ml absol. Äther verdünnt und auf 0° abgekühlt. Nach Zugabe von einigen Spatelspitzen Aluminiumchlorid wurde die 2,0-fache molare Menge einer - 30° kalten ätherischen Lösung von 1-Diazo-2-methyl-propan unter Rühren langsam zulaufen gelassen. Die

Aufarbeitung erfolgte durch Zugabe von verdünnter Salzsäure, Abtrennen der Ätherphase, Ausschütteln dieser Phase mit Natriumcarbonat-Lösung und Natriumchlorid-Lösung, Abdestillieren des Äthers bei Normaldruck über eine Füllkörper-Kolonne, Wasserdampfdestillation des Rückstandes, Ausäthern des Destillates, Trocknen der Ätherphase über Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers bei Normaldruck über eine Füllkörper-Kolonne. Der Rückstand wurde ohne Fraktionierung im Wasserstrahlvakuum über eine kurze Vigreux-Kolonne destilliert und nach dieser Reinigungsoperation präparativ gaschromatographisch an einer Silicon-Kolonne getrennt. Es wurde eine geringe Menge an 1. Homologisierungsprodukt rein erhalten. Eine im Mikromaßstab durchgeführte Siedepunktsbestimmung ergab Kp_{760}: 200°. Die Substanz zeigte einen angenehm pfefferminzartigen Geruch.

Analyse:	% C	% H
ber. für $C_{10}H_{18}O$:	77,86	11,76
gefunden:	77,35	11,65

9. Umsetzung von Tetraphenylcyclopentadienon mit Diazomethan unter Aluminiumchlorid-Katalyse

3,72 g (10 mMol) Tetraphenylcyclopentadienon wurden mit 100 ml absol. Äther versetzt. Zu dieser Suspension wurden bei 0° unter Rühren langsam 50 mMol ätherische Diazomethan-Lösung (0,6 m) zugetropft. Während der Zugabe des Diazomethans wurde nach und nach eine ätherische Lösung von 2 g Aluminiumchlorid in 20 ml Äther zugegeben. Es trat Aufhellung der anfangs dunklen Suspension und Lösung ein, und es konnte Gasentwicklung beobachtet werden. Anschließend wurde der Ansatz mit 30 ml halbkonzentrierter Salzsäure versetzt, die ätherische Schicht abgetrennt, zweimal mit Natriumcarbonat-Lösung und viermal mit Wasser ausgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wurde im Vakuum abgezogen und der Rückstand in 100 ml Benzol/Petroläther (1 + 9) gelöst und in zwei gleichen Anteilen auf je eine Säule (0,25 x 60 cm) mit Silicagel gegeben. Es wurde mit Benzol/Petroläther (1 + 9) eluiert. Als definiertes Produkt konnte nur die 1. Fraktion erhalten werden, die

höheren Fraktionen waren gelbe bis braune Öle und Harze. Die 1. Fraktion wurde aus Äthanol unter Zusatz von etwas Wasser umkristallisiert und ergab 20 mg hellrote Substanz; F: 196 - 198°. Das Massenspektrum ergab M^+ = 382, übereinstimmend mit $C_{30}H_{22}$. Die Identität der Substanz mit 1,2,3,4-Tetraphenylfulven folgte aus der völligen Übereinstimmung des IR-Spektrums mit einem authentischen Spektrum von Tetraphenylfulven. Wegen der zu geringen Menge der zur Verfügung stehenden Substanz konnte der mit F: 211 - 212° angegebene Schmelzpunkt [82] durch wiederholtes Umkristallisieren nicht erreicht werden.

III. Umsetzung von Norcampher mit Diazomethan unter Katalyse durch Aluminiumchlorid

11,05 g (0,1 Mol) Norcampher wurden in 100 ml absol. Äther gelöst. Unter Rühren und Kühlung auf 0° wurden gleichzeitig aus zwei Tropftrichtern 300 mMol ätherische Diazomethan-Lösung (0,7 m) und diskontinuierlich je nach Maßgabe des Verbrauches eine filtrierte Lösung von 2 g Aluminiumchlorid in 30 ml Äther zugetropft. Die Umsetzung verlief normal unter Entfärbung und Gasentwicklung. Nach Beendigung der Reaktion wurden 40 ml halbkonzentrierte Salzsäure zugegeben und bid zum Klarwerden der wässrigen Phase weitergerührt. Die Ätherphase wurde abgetrennt, zweimal mit verdünnter Natriumcarbonat-Lösung und viermal mit halbgesättigter Natriumchlorid-Lösung ausgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wurde bei Normaldruck über eine Füllkörper-Kolonne abdestilliert und der Rückstand ohne Fraktionierung im Wasserstrahlvakuum destilliert. Das an einer Apiezon-Kolonne gemachte analytische Gaschromatogramm des Destillates ist mit Bezeichnung der Fraktionen auf S. 29 wiedergegeben. Durch präparative gaschromatographische Trennung des ganzen Destillates an einer Kolonne mit 25 % Apiezon und 2 % Polyvinylpyrrolidon auf Chromosorb A bei 160 - 220° mit Stickstoff als Trägergas konnte 1,1 g vorwiegend kristallines, dem Peak II zuzuordnendes 1. Homologisierungsprodukt isoliert werden. Dieses zeigte im analytischen Gaschromatogramm die gleiche Retentionszeit wie authentisches 3-Oxo-bicyclo[3.2.1]octan.

Nach Abpressen auf Ton wurden farblose Kristalle erhalten; F: 133° [Lit. [83] F: 139°]. Das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon bildete hellrote Kristalle, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol F: 161 - 162° zeigten [Lit. [84] F: 165 - 166°]; das Semicarbazon zeigte F: 186 - 188° [Lit. [83] F: 188 - 189°]. Die entsprechenden Daten für das isomere 2-Oxo-bicyclo-[3.2.1]octan lauten: freies Keton, F: 116 - 117° [85]; 2,4-Dinitro-phenylhydrazon, F: 137,5 - 139° [86]; Semicarbazon, F: 172 - 173° [85].

Ein dem Peak III (vgl. Seite 29) entsprechendes Produkt wurde bei der gaschromatographischen Trennung in sehr geringer Menge isoliert. Es zeigte im analytischen Gaschromatogramm zwei etwa gleich große Peaks. Aus der Substanz kristallisierte beim Stehen bei 0° ein kleiner Anteil aus. Das überstehende Öl zeigte danach im analytischen Gaschromatogramm eine Vergrößerung des zweiten Peaks (III), dessen Retentionszeit derjenigen von authentischem 2-Oxo-bicyclo[3.2.1]octan entsprach.

Die gaschromatographisch zunächst gemeinsam isolierten Fraktionen IV und V (vgl. Seite 29) wurden an einer analytischen Kolonne präparativ gaschromatographisch getrennt. Sie wurden durch Vergleich ihrer IR-Spektren mit authentischen Spektren sowie durch Vergleich ihrer gaschromatographischen Retentionszeiten als 3-Oxo- (IV) und 2-Oxo-bicyclo[4.2.1]nonan (V) identifiziert.

Eine Strukturzuordnung der dem Peak VI entsprechenden Substanz gelang nicht.

Einige kleinere analoge Ansätze zur Homologisierung von Campher mit Diazomethan unter Katalyse durch Aluminiumchlorid oder Bortrifluorid-ätherat verliefen zwar unter Entfärbung und Gasentwicklung, ergaben jedoch kein Homologisierungsprodukt. Im analytischen, an einer Silicon-Kolonne durchgeführten Gaschromatogramm des Reaktionsgemisches trat als einziger Peak der des Camphers auf.

IV. Umsetzung von Indanon-(1) mit Diazomethan

1. Umsetzung von Indanon-(1) mit Diazomethan "in situ"

6,6 g (50 mMol) Indanon-(1) wurden in einem Dreihalskolben in 50 ml Methanol gelöst. Dazu wurde 1 g fein gepulvertes Kaliumcarbonat gegeben und langsam und unter Rühren bei 0° 5,2 ml N-Nitroso-N-methyl-urethan zutropfen gelassen. Die Lösung färbte sich schmutzig blaugrün [Tetralon-(2)-Reaktion!]. 30 Minuten nach Beendigung des Zutropfens wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert, danach mit Ammoniak kurz alkalisch gemacht und wieder mit Salzsäure angesäuert. Anschließend wurde die Reaktionslösung zweimal ausgeäthert, die Ätherphase über Natriumsulfat getrocknet, der Äther bei Normaldruck über eine Füllkörper-Kolonne abdestilliert und der Rückstand im Wasserstrahlvakuum ohne Fraktionierung destilliert. Die Hauptmenge des Destillates ging bei 10 Torr zwischen 110 und 125° über, davon das meiste konstant bei 115 - 116° (Indanon); 4,1 g Destillat. Das Reaktionsgemisch zeigte sowohl vor der Aufarbeitung als auch nach der Destillation eine stark positive Probe auf Tetralon-(2): bei Zugabe von äthanolischer Kalilauge zu einer Lösung des Substanzgemisches in Äther trat sofort eine tiefblaue Färbung auf.

Das Gaschromatogramm an einer Silicon-Kolonne bei 160° und 2,5 at zeigte keine sicheren Anzeichen für das Vorhandensein einer homologen Substanz; es trat nur ein Peak bei der Retentionszeit von Indanon-(1) auf.

2. Umsetzung von Indanon-(1) mit Diazomethan unter Aluminiumchlorid-Katalyse

6,6 g (50 mMol) Indanon-(1) wurden in 75 ml absol. Äther gelöst und bei 0° langsam unter Rühren mit der 1,9-fachen molaren Menge ätherischer Diazomethan-Lösung versetzt. Während der Zugabe des Diazomethans wurde nach und nach in kleinen Anteilen insgesamt 0,6 g Aluminiumchlorid zugegeben. Die Reaktion verlief normal unter Gasentwicklung, das Reaktionsgemisch blieb jedoch schwach gelb. Die Aufarbeitung erfolgte durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure, Ausschütteln der Ätherphase

mit Natriumcarbonat-Lösung und halbgesättigter Natriumchlorid-Lösung, Trocknen über Natriumsulfat, Abdestillieren des Äthers bei Normaldruck über eine Füllkörper-Kolonne und Destillation des Rückstandes im Wasserstrahlvakuum ohne Fraktionierung. Die erhaltenen 4 g Destillat zeigten eine positive Probe auf Tetralon-(2): beim kurzen Schütteln der mit äthanolischer Natronlauge unterschichteten ätherischen Lösung des Destillates trat eine Blaufärbung auf.

Die Ausbeuteabschätzung anhand eines analytischen Gaschromatogramms ergab 29 % der Theorie an 1. Homologisierungsprodukt und 17 % an unverändertem Indanon-(1). Das 1. Homologisierungsprodukt wurde präparativ gaschromatographisch isoliert. Sein Gaschromatogramm an einer analytischen Silicon-Lithelen-Kolonne zeigte zwei Peaks: ein großer, der aufgrund des Vergleiches der Retentionszeiten eindeutig Tetralon-(1) zuzuordnen war, und ein kleiner, der Tetralon-(2) zugeordnet werden könnte.

Das 1. Homologisierungsprodukt ergab ein Semicarbazon, das nach Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser F: 215° zeigte; für das Semicarbazon von Tetralon-(1) wird F: 216 - 217° angegeben [87]. Das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon bildete dunkelrote Kristalle, die nach Umkristallisieren aus Benzol/Äthanol (1+1) F: 251 - 252° zeigten. Beim Gemisch mit dem 2,4-Dinitro-phenylhydrazon von authentischem Tetralon-(1) trat keine Schmelzpunktserniedrigung ein.

V. Umsetzung von Tetrahydropyranonen mit Diazomethan unter Katalyse durch Aluminiumchlorid

1. Umsetzung von Tetrahydropyranon-(4) mit Diazomethan

10 g (0,1 Mol) Tetrahydropyranon-(4) wurden mit 200 ml absol. Äther verdünnt und bei 0° unter Rühren allmählich mit 230 ml 0,72 m ätherischer Diazomethan-Lösung versetzt. Während der Zugabe des Diazomethans wurde je nach Maßgabe des Ablaufens der Reaktion in Anteilen eine Lösung von etwa 1 g Aluminiumchlorid in 10 ml Äther zugetropft. Die Reaktion verlief normal unter Gasentwicklung und Entfärbung. Nach Beendigung der Zugabe

des Diazomethans wurde unter weiterem Rühren mit 60 ml Salzsäure (1 + 2) versetzt, die Ätherphase abgetrennt, zweimal mit Natriumcarbonat-Lösung und viermal mit halbgesättigter Natriumchlorid-Lösung ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet, der Äther bei Normaldruck über eine Füllkörper-Kolonne abdestilliert und der Rückstand im Wasserstrahlvakuum ohne Fraktionierung destilliert; 4,2 g Destillat. Mittels präparativer Gaschromatographie an einer Silicon-Kolonne wurde aus dem Destillat 1 g 1. Homologisierungsprodukt isoliert. Durch Massenspektrometrie mit Hochauflösung wurde das Molekulargewicht 114,0676 gefunden, das dem berechneten Molekulargewicht von Oxepanon ($C_6H_{10}O_2$), 114,0680, hinreichend entspricht. Die Identität des 1. Homologisierungsproduktes mit Oxepanon-(4) erwies sich eindeutig durch die völlige Übereinstimmung seines IR-Spektrums mit dem authentischen IR-Spektrum von Oxepanon-(4) [52].

2. Umsetzung von 2,6-Dimethyl-tetrahydropyranon-(4) mit Diazomethan

12,8 g (0,1 Mol) 2,6-Dimethyl-tetrahydropyranon-(4) wurden mit 250 ml absol. Äther verdünnt. Zu dieser Lösung wurden bei 0° unter Rühren 300 ml 0,6 m ätherische Diazomethan-Lösung langsam zulaufen gelassen. Während der Zugabe des Diazomethans wurde nach und nach eine filtrierte Lösung von 3 g Aluminiumchlorid in 50 ml Äther zugetropft. Die Reaktion verlief normal unter Gasentwicklung und Entfärbung. Nach Beendigung der Zugabe des Diazomethans wurde unter weiterem Rühren mit 50 ml halbkonzentrierter Salzsäure versetzt, die Ätherphase abgetrennt, zweimal mit Natriumcarbonat-Lösung und viermal mit halbgesättigter Natriumchlorid-Lösung ausgeschüttelt, der Äther bei Normaldruck über eine Füllkörper-Kolonne abdestilliert und der Rückstand mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet und der Äther bei Normaldruck über eine Füllkörper-Kolonne abdestilliert. Die Rückstände aus zwei gleichen solchen Ansätzen wurden an einer Drehband-Kolonne fraktionierend destilliert. Die Fraktion mit Kp_{12}: 82 - 85° stellte das 1. Homologisierungsprodukt dar; Ausbeute: 3,2 g (11,5 % d.Th.).

Analyse:	% C	% H
ber. für $C_8H_{14}O_2$:	67,57	9,93
gefunden:	67,21	9,96

Eine Epoxid-Struktur konnte anhand des NMR-Spektrums für das 1. Homologisierungsprodukt ausgeschlossen werden, da die Intensitätsverteilung gegen für die Epoxid-Form notwendige symmetrische sechsgliedrige cyclische Struktur sprach.

Das (bisher nicht beschriebene) 4-Nitro-phenylhydrazon bildete sehr dünne gelbe Nadeln, die nach mehrfachem Umkristallisieren aus Äthanol F: 189 - 190° zeigten.

Analyse:	% C	% H	% N
ber. für $C_{14}H_{19}N_3O_3$:	60,63	6,91	15,15
gefunden:	60,69	6,86	15,18

Das Oxim, das erst nach längerem Stehen der Komponenten auskristallisierte, zeigte F: 99° [beschrieben F: 102° [57)]].

VI. Versuche zur Lewissäuren-katalysierten Umsetzung von Cyclohexanon mit Kohlenmonoxid

1. Umsetzung von Cyclohexanon mit Kohlenmonoxid und Bortrifluorid-ätherat

9,8 g (0,1 Mol) Cyclohexanon wurden mit 400 ml absol. Äther verdünnt. Hierzu wurde eine Lösung von 10 ml Bortrifluorid-ätherat in 10 ml absol. Äther gegeben und bei Raumtemperatur unter Rühren 10 Stunden lang ein langsamer Strom von Kohlenmonoxid eingeleitet. Anschließend wurde das Kohlenmonoxid durch Stickstoff verdrängt und das Reaktionsgemisch intensiv mit Natriumcarbonat-Lösung ausgeschüttelt, bis dass keine Gasentwicklung mehr feststellbar war. Die ätherische Lösung wurde über Natriumsulfat getrocknet und der Äther bei Normaldruck über eine Füllkörper-Kolonne abdestilliert. Der Rückstand wurde im Wasserstrahlvakuum fraktionierend destilliert, wobei 7 g Cyclohexanon bei Kp_{10}: 41 - 42° übergingen und 1 g farblose Flüssigkeit, die sich aufgrund ihres Siedepunktes, Kp_{10}: 133 - 135°, ihres Massenspektrums und ihres IR-Spektrums als 2-Cyclohexy-

liden-cyclohexanon erwies, das unter Säurekatalyse und auch unter anderen Reaktionsbedingungen leicht aus Cyclohexanon durch Selbstkondensation entsteht.

2. Umsetzung von Cyclohexanon mit Kohlenmonoxid, Aluminiumchlorid und Kupfer(I)-chlorid

9,8 g (0,1 Mol) Cyclohexanon wurden mit 400 ml absol. Äther verdünnt und mit 5 g Kupfer(I)-chlorid versetzt. Hierzu wurde unter Rühren eine filtrierte Lösung von 4 g Aluminiumchlorid in 50 ml Äther gegeben und unter gutem Rühren 8 Stunden lang ein schwacher Strom von Kohlenmonoxid eingeleitet. Bei der Zugabe des Aluminiumchlorids trat (durch Komplexbildung) sofort eine weiße Fällung auf, die nach etwa 6 Stunden Einleitens von Kohlenmonoxid wieder verschwand. Die Aufarbeitung wurde durchgeführt wie im vorhergehenden Beispiel beschrieben. Es wurden erhalten: 5,1 g Cyclohexanon (Kp_{10}: 41 - 42°) und 1,0 g 2-Cyclohexyliden-cyclohexanon (Kp_{10}: 133 - 135°).

3. Umsetzung von Cyclohexanon mit Kohlenmonoxid, Bortrifluoridätherat und Kupfer(I)-chlorid

9,8 g (0,1 Mol) Cyclohexanon wurden mit 500 ml absol. Äther verdünnt. Hierzu wurden 5 g Kupfer(I)-chlorid und 5 ml Bortrifluorid-ätherat gegeben und unter Rühren bei Raumtemperatur 12 Stunden lang ein langsamer Strom von Kohlenmonoxid eingeleitet. Die Aufarbeitung erfolgte wie im 1. Beispiel angegeben. Die Destillation ergab 5 g Cyclohexanon (Kp_{10}: 42 - 43°) und 1 g 2-Cyclohexyliden-cyclohexanon (Kp_{10}: 133 - 135°).

4. Umsetzung von Cyclohexanon mit Kohlenmonoxid unter Druck in Gegenwart von Kupfer(I)-chlorid und Bortrifluoridätherat

In einen 500-ml-Schüttelautoklaven wurden 10 g Cyclohexanon, 250 ml absol. Äther, 4 g Kupfer(I)-chlorid und 5 ml Bortrifluorid-ätherat gegeben. Es wurden 115 at Kohlenmonoxid aufgepresst. Nach kurzem Schütteln ließ der Druck bis auf 98 at nach und blieb dann 24 Stunden konstant. Nach dem Entspannen wurde das Reaktionsgemisch gründlich mit Natriumcarbonat-Lösung ausgeschüttelt, dann noch zweimal mit Natriumchlorid-Lösung ge-

schüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und der Äther bei Normaldruck über eine Füllkörper-Kolonne abdestilliert. Der Rückstand ergab bei der fraktionierenden Destillation im Wasserstrahlvakuum 6 g Cyclohexanon (Kp_{10}: 42°) und etwa 1 g 2-Cyclohexyliden-cyclohexanon (Kp_{10}: 133 - 135°).

VII. Versuche zur C-Methylierung von Malonsäure-dimethylester und Phenylnitromethan mit Diazomethan

1. Umsetzung von Malonsäure-dimethylester mit Diazomethan unter Aluminiumchlorid-Katalyse

6,6 g (20 mMol) Malonsäure-dimethylester wurden mit 200 ml absol. Äther verdünnt und bei 0° unter Rühren langsam mit 200 ml 0,5 m ätherischer Diazomethan-Lösung versetzt. Gleichzeitig wurde nach und nach je nach Maßgabe des Verbrauches eine filtrierte Lösung von 3 g Aluminiumchlorid in 40 ml Äther zugetropft. Die Umsetzung verlief unter Gasentwicklung und Entfärbung des zugetropften Diazomethans. Zum Schluss wurde unter Rühren mit 50 ml halbkonzentrierter Salzsäure versetzt. Die Ätherphase wurde abgetrennt, zweimal mit Natriumcarbonat-Lösung und viermal mit halbgesättigter Natriumchlorid-Lösung ausgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wurde bei Normaldruck über eine Füllkörper-Kolonne abdestilliert und der Rückstand im Wasserstrahlvakuum über eine Vigreux-Kolonne destilliert. Bei Kp_{10}: 80 - 85° wurden 6,0 g Destillat erhalten, das sich aufgrund des Vergleiches der Retentionszeiten im analytischen Gaschromatogramm als Malonsäure-dimethylester erwies. Ein weiteres Produkt konnte nicht gefunden werden.

2. Umsetzung von Malonsäure-dimethylester mit Triphenylcarbenium-perchlorat und Diazomethan

6,6 g (20 mMol) Malonsäure-dimethylester wurden bei 0° mit 3,4 g (10 mMol) Triphenylcarbenium-perchlorat versetzt und die Suspension 1 Stunde gerührt. Dann wurden 100 ml absol. Äther zugegeben und noch weitere 30 Minuten gerührt. Es war keine sichtbare Reaktion eingetreten. Nun wurden bei 0° unter Rühren 60 ml 0,5 m ätherische Diazomethan-Lösung zugetropft, wobei

sich eine mäßige Gasentwicklung zeigte und in geringer Menge ein unlösliches polymeres Produkt entstand (dieses konnte auch später, ähnlich wie Polymethylen, nur schwer aus dem Kolben entfernt werden). Nach Beendigung der Umsetzung wurde das Reaktionsgemisch mit 20 ml halbkonzentrierter Salzsäure versetzt, die Ätherphase abgetrennt, zweimal mit Natriumcarbonat-Lösung und dreimal mit Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wurde über eine Füllkörper-Kolonne bei Normaldruck abdestilliert und der Rückstand im Wasserstrahlvakuum über eine Vigreux-Kolonne destilliert; 4,8 g Destillat. Das Destillat erwies sich aufgrund des Vergleiches der gaschromatographischen Retentionszeiten als unveränderter Malonsäure-dimethylester. Ein weiteres Produkt konnte nicht festgestellt werden.

Weitere Versuche, Malonsäure-dimethylester in siedendem Benzol oder Acetonitril mit Triphenylcarbenium-perchlorat zur Reaktion zu bringen [64], führten zu keinem Erfolg, sodass sich die Umsetzung mit Diazomethan erübrigte.

3. Umsetzung von Phenylnitromethan mit Diazomethan unter Aluminiumchlorid-Katalyse

6,85 g (20 mMol) Phenylnitromethan (frisch hergestellt) wurden mit 200 ml Äther verdünnt und bei 0° unter Rühren mit 200 ml 0,5 m ätherischer Diazomethan-Lösung langsam versetzt. Während der Zugabe des Diazomethans wurde nach und nach eine filtrierte Lösung von 3 g Aluminiumchlorid in 50 ml Äther zugetropft. Es trat nur eine schwache Gasentwicklung ein, und Entfärbung der Diazomethan-Lösung konnte kaum beobachtet werden. Nach 1 Stunde wurde das überschüssige Diazomethan durch Zugabe von 20 ml halbkonzentrierter Salzsäure zerstört, die Ätherphase abgetrennt (es zeigte sich, dass eine ziemlich starke Bildung von Polymethylen stattgefunden hatte), diese Phase zweimal mit Natriumcarbonat-Lösung und viermal mit Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wurde bei Normaldruck über eine Füllkörper-Kolonne abdestilliert und der Rückstand im Wasserstrahlvakuum über eine Vigreux-Kolonne

destilliert; 4,8 g Destillat; Kp_{10}: 118 - 120°. Der Vergleich der gaschromatographischen Retentionszeiten ergab, dass es sich um unverändertes Phenylnitromethan handelte. Auch im IR-Spektrum stimmte die Substanz völlig mit Phenylnitromethan überein.

Es sei hier noch erwähnt, dass bei einem orientierenden Versuch zur Umsetzung von 4-Nitro-phenylacetylen mit Diazomethan in Gegenwart von Aluminiumchlorid, der in der üblichen Weise durchgeführt wurde, nach der Aufarbeitung fast quantitativ 4-Nitro-phenylacetylen zurückerhalten wurde.

F. Literaturverzeichnis

1) Eu.MÜLLER, Neuere Anschauungen der organischen Chemie, 2. Aufl., S. 443 f., Springer Verlag, Berlin • Göttingen • Heidelberg 1957.

2) R.HUISGEN, Angew. Chem. 67, 439 (1955).

3) F.ARNDT u. B.EISTERT, Chem. Ber. 68, 196 (1935).

4) B.EISTERT, M.REGITZ, G.HECK u. H.SCHWALL in: HOUBEN-WEYL, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., herausgegeben von Eu.MÜLLER, Bd. X/4, Kap. Umwandlung aliphatischer Diazoverbindungen, S. 715, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968.

5) R.F.SMITH, J. Org. Chem. 25, 453 (1960).

6) F.ARNDT, J.AMENDE u. W.ENDER, Mh. Chem. 59, 202 (1932).

7) Eu.MÜLLER u. M.BAUER, Liebigs Ann. Chem. 654, 92 (1962).

8) Eu.MÜLLER u. R.HEISCHKEIL, Tetrahedron Letters 1964, 2809.

9) R.HÜTTEL, Chem. Ber. 74, 1680 (1941).

10) K.KRATZL u. E.WITTMANN, Mh. Chem. 85, 7 (1954).

11) L.I.SMITH u. W.B.PINGS, J. Org. Chem. 2, 23 (1937). L.I.SMITH u. K.L.HOWARD, J. Amer. Chem. Soc. 65, 159, 165 (1943).

12) H.MEERWEIN u. W.BURNELEIT, Chem. Ber. 61, 1840 (1928).

13) H.MEERWEIN, T.BERSIN u. W.BURNELEIT, Chem. Ber. 62, 999 (1929).

14) DRP. 579 309 (1933), Schering-Kahlbaum AG., Erf.: H.MEERWEIN; Chem. Zbl. 1933 II, 1758.

15) E.MOSETTIG u. A.BURGER, J. Amer. Chem. Soc. 52, 3456 (1930).

16) E.P.KOHLER u. Mitarbb., J. Amer. Chem. Soc. 61, 1057 (1939).

17) D.W.ADAMSON u. J.KENNER, J. Chem. Soc. 1939, 181.

18) D.W.ADAMSON u. J.KENNER, J. Chem. Soc. 1937, 1551.

19) Eu.MÜLLER, M.BAUER u. W.RUNDEL, Z. Naturf. [b] 15, 268 (1960); Tetrahedron Letters 1960 Nr. 13, 30.

20) H.O.HOUSE, E.J.GRUBBS u. F.W.GANNON, J. Amer. Chem. Soc. 82, 4099 (1960).

21) W.S.JOHNSON, M.NEEMAN u. S.P.BIRKELAND, Tetrahedron Letters 1960 Nr. 5, 1.

22) Eu.MÜLLER, M.BAUER u. W.RUNDEL, Tetrahedron Letters 1960 Nr. 13, 30.

23) M.BAUER, Dissertation, Universität Tübingen, 1962.

24) Eu.MÜLLER, H.KESSLER u. B.ZEEH, Fortschr. chem. Forsch. 7, 137 ff. (1966).

25) W.S.JOHNSON, M.NEEMAN, S.P.BIRKELAND u. N.A.FEDORUK, J. Amer. Chem. Soc. 84, 989 (1962).

26) R.BERTELE, Diplomarbeit, Universität Tübingen, 1964.

27) C.ENZELL, Tetrahedron Letters 1962, 185.

28) Eu.MÜLLER u. Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. 662, 38 (1963).

29) Eu.MÜLLER, B.ZEEH u. R.HEISCHKEIL, Liebigs Ann. Chem. 677, 47 (1964).

30) B.ZEEH, Dissertation, Universität Tübingen, 1964.

31) N.K.KOCHETKOV, E.E.NIFANTEV u. V.N.SHIBAYEFF, Doklady Akad. Nauk SSSR 117, 241 (1957); Chem. Abstr. 52, 8985 (1958).

32) A.S.DREIDING u. R.J.PRATT, J. Amer. Chem. Soc. 75, 3717 (1953).

33) Ž.A.KRASNAYA u. V.F.KUCHEROV, Ž. obšč. Chim. 30, 3918 (1960); engl.: 3875.

34) U.S.Pat. 2 433 851 (1948), Standard Oil Development Co., Erf.: E.LIEBER; Chem. Abstr. 42, 2423 (1948).

35) R.C.SCHULZ, Makromol. Ch. 17, 62 (1955).
J.KURUKAWA u. Mitarbb., Kogyo Kagaku Zasshi 61, 1046 (1958); Chem. Abstr. 55, 18166 (1961).

36) R.LOMBARD u. J.P.STÉPHAN, Compt. rend. 239, 887 (1954).

37) H.SCHULZ u. H.WAGNER, Angew. Chem. 62, 105 (1950).
C.W.SMITH, Acrolein, John Wiley and Sons, New York · London 1962.

38) G.W.H.CHEESEMAN, I.HEILBRON, E.R.H.JONES, F.SONDHEIMER u. B.C.L.WEEDON, J. Chem. Soc. 1949, 2031.

39) B.WILLHALM u. A.F.THOMAS, J. Chem. Soc. 1965, 6478.

40) W.PRITZKOW, Theoretische Gesichtspunkte in der organischen Chemie, S. 204, Verlag Theodor Steinkopff, Dresden · Leipzig 1963.

41) M.MOUSSERON u. G.MANON, Bull. Soc. chim. Fr. 1949, 392.

42) T.M.JACOB u. S.DEV, J. Indian Chem. Soc. 38, 674 (1961).

43) Eu.MÜLLER, W.LÜRKEN u. M.BAUER, Tetrahedron Letters 1962, 775.

44) B.EISTERT u. A.LANGBEIN, Liebigs Ann. Chem. 678, 78 (1964).

45) B.EISTERT, M.REGITZ, G.HECK u. H.SCHWALL in: HOUBEN-WEYL, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., herausgegeben von Eu.MÜLLER, Bd. X/4, Kap. Umwandlung aliphatischer Diazoverbindungen, S. 891, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968.

46) B.EISTERT u. M.EL-CHAHAWI, Mh. Chem. 98, 941 (1967).

47) J.G.DUROCHER u. H.FAVRE, Canad. J. Chem. 42, 264 (1964).

48) H.RUPE u. F.HÄFLIGER, Helv. chim.acta 23, 139 (1940).
H.RUPE u. C.FREY, Helv. chim. acta 27, 627 (1944).

49) W.ROTHENWÖHRER, Dissertation, Universität Tübingen, 1967.

50) M.MOUSSERON u. G.MANON, Bull. Soc. chim. Fr. 1948, 512.

51) F.STRAUS u. A.ROHRBACHER, Chem. Ber. 54, 61 (1921).

52) S.OLSEN u. R.BREDOCH, Chem. Ber. 91, 1589 (1958).

53) C.G.OVERGERGER u. A.KATCHMAN, J. Amer. Chem. Soc. 78, 1965 (1956).

54) B.EISTERT, M.REGITZ, G.HECK u. H.SCHWALL in: HOUBEN-WEYL, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., herausgegeben von Eu.MÜLLER, Bd. X/4, Kap. Umwandlung aliphatischer Diazoverbindungen, S. 728, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968.

55) W.DÜRKEN u. Eu.MÜLLER in: HOUBEN-WEYL, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., herausgegeben von Eu.MÜLLER, Bd. VI/4, Kap. Umwandlung siebengliedriger cyclischer Äther, S. 472, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1966.

56) R.HEISCHKEIL, Dissertation, Universität Tübingen, 1965.

57) G.POHL, Dissertation, Universität Marburg, 1961.

58) Eu.MÜLLER, Neuere Anschauungen der organischen Chemie, 2. Aufl., S. 482, Springer Verlag, Berlin • Göttingen • Heidelberg 1957.

59) Eu.MÜLLER u. B.ZEEH, Tetrahedron Letters 1965, 3951; Liebigs Ann. Chem. 696, 72 (1966).
B.ZEEH, Chem. Ber. 101, 1753 (1968).

60) Eu.MÜLLER, H.HUBER-EMDEN u. W.RUNDEL, Liebigs Ann. Chem. 623, 34 (1959).

61) T.SAEGUSA u. Mitarbb., Tetrahedron Letters 1966, 6121.

62) T.SAEGUSA u. Mitarbb., Tetrahedron Letters 1966, 6125.

63) F.ARNDT u. C.MARTIUSm Liebigs Ann. Chem. 499, 266 (1932).

64) in Zusammenarbeit mit K.BESSERER, Universität Tübingen.

65) F.ARNDT u. J.D.ROSE, J. Chem. Soc. 1935, 1.

66) F.ARNDT, L.LOEWE u. S.AVAN, B. 73, 606 (1940).

67) A.E.DIXON, J. Chem. Soc. 67, 559 (1895).

68) Diese Arbeitsvorschrift ist veröffentlicht bei B.EISTERT, M.REGITZ, G.HECK u. H.SCHWALL in: HOUBEN-WEYL, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., herausgegeben von Eu. MÜLLER, Bd. X/4, Kap. Herstellung aliphatischer Diazoverbindungen, S. 540, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968.

69) L.GATTERMANN u. H.WIELAND, Die Praxis des organischen Chemikers, 40. Aufl., S. 235, Walter de Gruyter u. Co., Berlin 1961.

70) E.K.MARSHALL u. S.F.ACREE, Chem. Ber. 43, 2323 (1910).

71) N.JONES u. H.T.TAYLOR, J. Chem. Soc. 1961, 1345.

72) M.JULIA u. G.TSCHERNOFF, Compt. rend. 245, 1246 (1957).

73) L.CLAISEN u. A.C.PONDER, Liebigs Ann. Chem. 223, 138 (1884).

74) M.MEYER, Compt. rend. 204, 508 (1937).

75) W.BORSCHE u. C.MERKWITZ, Chem. Ber. 37, 3183 (1904).

76) E.A.BRAUDE, R.P.LINSTEAD u. K.R.WOOLRIDGE, J. Chem. Soc. 1956, 3070.

77) S.H.LEE u. C.C.SIMMONS, Proc. Oklahoma Acad. Sci. 31, 125 (1950); Chem. Abstr. 47, 1652 (1953).

78) T.NOZOE, T.MUKAI u. S.MATSUMOTO, Proc. Japan Acad. 27, 110 (1951); Chem. Abstr. 46, 5035 (1952).

79) G.G.AYERST u. K.SCHOFIELD, J. Chem. Soc. 1960, 3445.

80) I.ELPHIMOFF-FELKIN u. Y.GAULT, Compt. rend. 246, 1871 (1958).

81) T.M.JACOB u. S.DEV, J. Indian Chem. Soc. 34, 327 (1937).

82) W.DILTHEY u. P.HUCHTEMANN, J. prakt. Ch. [2] 154, 238 (1940).

83) B.WAEGELL u. C.W.JEFFORD, Bull. Soc. chim. Fr. 1964, 844.

84) W.R.MOORE, W.R.MOSER u. J.E.LaPRADE, J. Org. Chem. 28, 2200 (1963).

85) N.A.BELIKOVA, A.A.BOBYLEVA, A.F.PLATE u. K.A.STERN, Ž. org. Chim. 2, 53 (1966).

86) A.A.YOUSEFF, M.E.BAUM u. H.M.WALBORSKY, J. Amer. Chem. Soc. 81, 4709 (1959).

87) DRP. 346 948 (1922), G.Schroeter; Chem. Zbl. 1922 II, 1141.

L e b e n s l a u f

Ich wurde am 16. Juni 1925 in Aachen als Sohn des Architekten Alex Lürken und seiner Frau Maria geboren.

Nach dem Besuch der Volksschule und einer achtklassigen Oberschule machte ich Ostern 1943 in Aachen die ordentliche Reifeprüfung. Anschließend wurde ich zum Reichsarbeitsdienst eingezogen, kurz darauf zum Militär und geriet im Sommer 1944 in Frankreich in Kriegsgefangenschaft. Nach zwei Jahren als Kriegsgefangener in den USA wurde ich im Herbst 1946 entlassen.

Im Sommer 1949 begann ich an der Universität Köln mit dem Studium der Medizin und machte dort 1951 das Physikum. Im Wintersemester 1952/53 schrieb ich mich in Tübingen für das Studium der Chemie ein, bestand dort im Sommer 1957 die Vordiplomprüfung und im Februar 1961 die Diplom-Hauptprüfung. Nach Beendigung meiner Diplomarbeit über das Thema "Reaktionen von Diazoalkanen mit alkylsubstituierten Cycloalkanonen unter Katalyse mit Aluminiumchlorid" im August 1962 im Arbeitskreis von Prof. Eugen Müller entstand die vorliegende Doktorarbeit. In den Jahren 1963 bis 1965 wurden meine Arbeiten an der Dissertation praktisch ganz unterbrochen, da ich während dieser Zeit mehrere Artikel für das Handbuch "HOUBEN-WEYL, Methoden der organischen Chemie" abfasste. In den anschließenden Jahren liefen meine Arbeit für dieses Handbuch und meine Dissertation nebeneinander her.

Meine akademische Ausbildung im Bereich der Chemie und Physik verdanke ich den Herren Professoren K.Alder, H.Hellmann, E.Klenk, Eu.Müller, W.Rüdorff, G.Wittig, G.Kortüm, H.Krüger und C.Schäfer.

Druck: Polyfoto Dr. Vogt KG
Stuttgart 1, Königstraße 19a
Telefon 291063

Druck: Polyfoto Dr. Vogt KG
Stuttgart 1, Königstraße 19a
Telefon 291063